



HAL
open science

Etude Expérimentale de la décharge couronne pour le traitement de l'air intérieur : COV et particules

Longwen Chen

► **To cite this version:**

Longwen Chen. Etude Expérimentale de la décharge couronne pour le traitement de l'air intérieur : COV et particules. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAA022 . tel-02134538

HAL Id: tel-02134538

<https://theses.hal.science/tel-02134538>

Submitted on 20 May 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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA
COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Doctorat Energétique et Génie des Procédés**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Longwen CHEN

Thèse dirigée par **Evelyne GONZE** et
codirigée par **Michel ONDARTS**

préparée au sein du **Laboratoire LOCIE, UMR 5271, CNRS-USMB**
dans **l'École Doctorale SISEO**

Etude Expérimentale de la Décharge Couronne pour le Traitement de l'Air Intérieur : COV et Particules

Thèse soutenue publiquement le **13/12/2018**,
devant le jury composé de :

M. Dominique THOMAS

Professeur, Université de Lorraine, Rapporteur

Mme. Valérie HEQUET

Professeur, IMT Atlantique, Rapporteur

M. Patrice BLONDEAU

Maître de Conférences (HDR), Université de La Rochelle, Examinateur

M. Pierre GUITTON

Ingénieur, Société TEQOYA, Invité

Mme. Evelyne GONZE

Professeur, Université de Savoie Mont-Blanc, Directrice de thèse

M. Michel ONDARTS

Maître de Conférences, Université de Savoie Mont-Blanc, Encadrant



Remerciements

Ce travail s'est déroulé au Laboratoire d'Optimisation de la Conception et Ingénierie de l'Environnement (LOCIE), UMR 5271 du CNRS et de l'Université de Savoie Mont-Blanc (USMB). Ce document est l'aboutissement de trois ans de travail qui m'ont profondément marqué et formé à la recherche scientifique.

Je remercie tout d'abord le gouvernement français pour le financement confortable (allocation MESR n°2015/386) que j'ai perçu pendant ces trois années de thèse.

Je tiens à remercier très vivement mes directeurs de thèse Mme. Evelyne GONZE et M. Michel ONDARTS pour m'avoir accueilli dans leur équipe, avoir dirigé cette thèse et m'avoir apporté leur confiance, leur sympathie, leur soutien, leurs conseils, leur disponibilité et leur encouragement tout au long de cette thèse. Je leur suis extrêmement reconnaissant d'avoir passé autant de temps à m'aider sur les expériences et relire le présent manuscrit. Particulièrement pour Evelyne, en dépit d'être extrêmement occupée avec ses nombreux travaux et malgré mes faiblesses en français, elle a toujours su trouver le temps de m'écouter, me guider et me corriger.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci à Mme. Valérie HEQUET et M. Dominique THOMAS d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, et à M. Patrice BLONDEAU d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

Je remercie très fortement M. Benoit STUTZ pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire LOCIE, qu'il dirigeait lors de mon arrivée, mais également la directrice actuelle, Mme. Monika WOLOSZYN.

Mes remerciements s'adressent également à M. Yves GONTHIER pour sa relecture attentive du manuscrit et la pertinence de ses corrections. Grâce aux discussions nous avons eues, j'ai pu apprécier sa rigueur, sa compétence scientifique et ses remarques judicieuses qui ont grandement contribué à la réussite de ce travail.

J'adresse aussi toute ma gratitude à M. Pierre-Xavier THIVEL de m'avoir accepté comme Doctorant Contractuel avec mission d'Enseignement (DCE) à l'IUT1, Université Grenoble Alpes, de m'avoir appris à être un moniteur et m'avoir guidé pour devenir un enseignant-chercheur.

J'exprime également mes plus vifs remerciements à M. Pierre GUITTON pour m'avoir donné cette opportunité précieuse de travailler avec sa société TEQOYA et m'avoir fait part de ses réflexions avisées et propositions novatrices sur mes travaux. Ses supports matériels, ses conseils techniques et sa personnalité rigoureuse en tant qu'entrepreneur m'ont beaucoup aidé pour la réalisation de ma thèse.

Ce travail n'aurait pu se faire sans le soutien technique du LOCIE. J'adresse ma reconnaissance à M. Jonathan OUTIN, M. Thierry GOLDIN et M. David CLOET, les ingénieurs/techniciens talentueux, pour leur grande disponibilité, leurs conseils raisonnables sur les manipulations et leur aide précieuse concernant notamment la construction de l'installation expérimentale, ainsi que pour leur bonne humeur.

Une partie de cette étude a été réalisée au laboratoire LCME et IMEP-LAHC. Je remercie particulièrement Mme. Laurence REINERT et M. Laurent DUCLAUX pour leur aide sur la

préparation et la caractérisation des catalyseurs, ainsi que M. Gwenaël GABORIT pour son support technique à la mesure du potentiel de l'ioniseur.

A l'heure de les quitter, je tiens à remercier très chaleureusement tous les membres du LOCIE aux côtés desquels j'ai eu un très grand plaisir à travailler tous les jours durant ces trois années. Je tiens à remercier tout particulièrement Elisabeth, Martine, Isabelle, Odile, Téo, Thomas, Hugo, Anne-Cécile, Anne-Laure, Marie, etc. pour leur aide et leur disponibilité.

Enfin, je dédie très sincèrement ce manuscrit de thèse à ma famille, mes parents et mon frère qui m'ont toujours soutenu tout au long de mes études, m'ont encouragé pour aller plus loin et m'ont donné les moyens pour y arriver.

Pour terminer, je tiens à témoigner tous mes remerciements à celle qui m'accompagne, me soutient et m'encourage au jour le jour : ma chère « panda-cat » Haoyang, je te remercie pour ton amour et tout le reste. Je t'aime.

Encore un grand MERCI pour toutes et tous !

Table des matières

Table des matières	I
Liste des figures	V
Liste des tableaux	IX
Notations	XI
Acronymes	XIII
Introduction générale	1
CHAPITRE I. Etude bibliographique	5
1. Qualité de l'air intérieur	7
1.1. La QAI, un enjeu de santé publique	7
1.2. Polluants de l'air intérieur.....	8
1.2.1. Classification et hiérarchisation	8
1.2.2. Les composés organiques volatils et semi-volatils.....	9
1.2.3. Les particules en suspension dans l'air	11
1.2.4. L'ozone	13
1.2.5. Les oxydes d'azote.....	14
1.3. Valeurs guides de la QAI	14
2. Décharge couronne et décharge barrière diélectrique	15
2.1. Généralités sur les décharges électriques à pression atmosphérique	15
2.2. Description phénoménologique de la décharge couronne.....	15
2.2.1. Configuration fil-cylindre en tension négative.....	16
2.2.2. Configuration fil-cylindre en tension positive.....	17
2.2.3. Configuration pointe-plaque.....	18
2.2.4. Caractéristique électrique macroscopique.....	19
2.3. Décharge à barrière diélectrique.....	20
3. Collecte des particules par décharge couronne	22
3.1. Mise en œuvre, technologies existantes	22
3.1.1. Electrofiltres	22
3.1.2. Ioniseurs d'air	24
3.2. Principe de la collecte des particules.....	25
3.2.1. Charge des particules.....	25
3.2.2. Dynamique des particules	26
3.2.3. Adhésion et réentraînement des particules	29
3.3. Efficacité de collecte : modèles globaux	30
4. Dégradation des COV par plasma non-thermique	32
4.1. Chimie du plasma non-thermique dans l'air	32
4.1.1. Réactions primaires et secondaires.....	32
4.1.2. Formation de l'ozone	33
4.1.3. Formation des oxydes d'azote.....	34
4.2. Dégradation des COV dans l'air intérieur.....	34
4.2.1. Processus de dégradation des COV dans un plasma	35
4.2.2. Résultats expérimentaux pour la dégradation des COV par le plasma	36
4.3. Couplage du plasma et de la catalyse hétérogène	38
4.3.1. Choix du catalyseur	38
4.3.2. Principe du couplage de plasma-catalyseur.....	40
5. Conclusion	43

CHAPITRE II. Dégradation du toluène par couplage d'une décharge couronne et d'un catalyseur	45
1. Introduction.....	47
2. Dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation	48
2.1. Installation expérimentale	48
2.2. Instrumentation analytique pour la phase gazeuse	50
2.2.1. Analyse en continu : O ₃ , NO _x et COVT	50
2.2.2. Concentration sur cartouches adsorbantes et analyse par GC-MS	50
2.3. Préparation et caractérisation des catalyseurs	51
2.3.1. Méthode d'imprégnation sous vide	52
2.3.2. Méthode de greffage chimique	52
2.3.3. Caractérisation des catalyseurs	53
3. Efficacité de l'électrofiltre pour la dégradation du toluène	55
3.1. Caractéristique intensité-potentiel	55
3.2. Formation des espèces propres au plasma	56
3.2.1. L'ozone	56
3.2.2. Les oxydes d'azote	58
3.3. Dégradation du toluène dans la décharge couronne	60
3.3.1. Le toluène, une molécule modèle	60
3.3.2. Identification des intermédiaires et mécanismes réactionnels	61
3.3.3. Influence des paramètres opératoires	66
3.4. Points à retenir	70
4. Choix du catalyseur	71
4.1. Choix de l'oxyde métallique	71
4.1.1. Essais préliminaires : choix de la quantité de catalyseur	71
4.1.2. Etude de la nature et du pourcentage de précurseur en air sec	73
4.1.3. Effet de l'humidité	76
4.2. Catalyseurs MnO _x /Al ₂ O ₃ modifiés en surface	79
4.2.1. Propriétés des catalyseurs modifiés	79
4.2.2. Modélisation isotherme d'adsorption eau/matériau	81
4.2.3. Performance de décomposition catalytique à 60% HR	83
4.3. Conclusion	85
5. Couplage plasma-catalyseur pour la dégradation du toluène	86
5.1. Adsorption du toluène par le catalyseur, mis en œuvre seul	87
5.2. Etude du couplage plasma-catalyseur	88
5.2.1. Ozone et COVT	88
5.2.2. Oxydes d'azote	93
5.3. Conclusion	93
CHAPITRE III. Décharge couronne pour la filtration des particules.....	95
1. Introduction.....	97
2. Dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation	98
2.1. Le pilote.....	98
2.2. Procédés de dépoussiérage	99
2.2.1. L'étage de collecte	99
2.2.2. L'étage d'ionisation	100
2.3. Compteurs et générateur de particules	102
2.3.1. Compteurs de particules	102
2.3.2. Les aérosols	104
3. Caractérisation des ioniseurs	106

3.1. Caractéristique électrique	106
3.1.1. Caractéristique électrique macroscopique de l'ESP	106
3.1.2. Mesure de l'intensité sur les aiguilles des TIP.....	106
3.1.3. Mesure spatio-temporelle du potentiel électrique	107
3.2. Emission d'ions.....	109
3.2.1. Mesure en statique de l'émission du TIP4	109
3.2.2. Mesures en canalisation.....	110
3.3. Production de l'ozone	114
3.3.1. Production par l'ESP.....	114
3.3.2. Production par le TIP4 et le TIP8.....	115
4. Efficacité de collecte de particules.....	118
4.1. Efficacité de collecte par classe de particules pour les 3 procédés	118
4.1.1. Présentation des courbes d'efficacité fractionnelle.....	118
4.1.2. Discussion sur les mécanismes de charge	121
4.2. Optimisation géométrique de l'électrofiltre et des conditions opératoires	123
4.2.1. Paroi conductrice relié à la masse	123
4.2.2. Polarité de l'ionisation et de la collecte	124
4.2.3. Tension d'ionisation.....	128
4.2.4. Tension de collecte	130
4.2.5. Vitesse d'air, longueur des plaques et temps de séjour	131
4.2.6. Association de deux TIP4.....	134
4.3. Influence des conditions environnementales.....	135
4.3.1. Concentration en particules	135
4.3.2. Humidité relative	136
4.4. Comparaison des trois procédés de filtration électrostatique	137
4.4.1. Efficacité de collecte de l'aérosol de NaCl.....	137
4.4.2. Efficacité de collecte des particules de l'air intérieur	138
4.5. Intégration du procédé au bâtiment	140
4.5.1. Appareil autonome	141
4.5.2. Intégration à la ventilation.....	141
5. Conclusion.....	143
Conclusion générale et perspectives	145
Référence bibliographique	149
Annexe I – Concentration des COV dans des environnements intérieurs.....	159
Annexe II - Valeurs guides de qualité de l'air intérieur	161
Annexe III – Modèles de la charge des particules.....	163
Annexe IV – Modèles de turbulence.....	167
Annexe V – Modélisation numérique du procédé	171
Annexe VI – Méthode de mesure de l'intensité sur les aiguilles	175

Liste des figures

Figure I-1 : Distribution des familles de COV dans l'air l'intérieur [15].	10
Figure I-2 : Prédiction du dépôt total et régional des particules dans les voies respiratoires chez l'Homme en fonction de la taille des particules [22].	11
Figure I-3 : (a) Estimation de la diminution de l'espérance de vie (en mois) en Europe [24] ; (b) Concentration moyenne annuelle de $PM_{2,5}$ et gain d'espérance de vie [25].	12
Figure I-4 : Concentrations intérieures en $PM_{2,5}$ dans les résidences principales de France métropolitaine.	12
Figure I-5 : Composition chimique des particules $PM_{2,5}$ de l'air atmosphérique [27].	13
Figure I-6 : Configurations classiques de la décharge couronne : (a) fil-cylindre, (b) fil-plaque et (c) pointe-plaque.	15
Figure I-7 : Représentation schématique d'une décharge couronne en tension négative [39].	16
Figure I-8 : Représentation schématique d'une décharge couronne en tension positive [39].	17
Figure I-9 : Représentation schématique d'une décharge couronne en configuration pointe-plaque : (a) tension positive et (b) tension négative.	18
Figure I-10 : Principe de fonctionnement d'une DBD [42].	21
Figure I-11 : Configurations classiques de la DBD : (a) planaire et (b) cylindrique.	21
Figure I-12 : Schéma représentatif le fonctionnement d'un ESP [43].	22
Figure I-13 : Schéma représentatif d'un ESP à un seul étage : (a) fil-cylindre et (b) fil-plaque.	23
Figure I-14 : Schéma représentatif d'un ESP à double étage.	23
Figure I-15 : Evolution de la vitesse de migration des particules en fonction de leur diamètre.	28
Figure I-16 : Modèle de Deutsch-Anderson dans le cas d'une géométrie plaque-plaque.	30
Figure I-17 : Efficacité de collecte des particules pour différentes valeurs du champ électrique.	31
Figure I-18 : Echelle de temps des processus élémentaires dans un plasma [82].	33
Figure I-19 : Etude bibliographique de la dégradation du toluène dans un plasma froid : conditions opératoires des essais et taux de transformation du toluène en fonction de l'énergie spécifique dissipée [92].	37
Figure II-1 : Schéma de l'installation expérimentale.	48
Figure II-2 : (a) Système de génération d'air chargé en COV et (b) électrofiltre fil-cylindre.	48
Figure II-3 : Formules moléculaires simplifiées de TCAS : (a) TCMS, (b) TCOS et (c) TCOVS.	51
Figure II-4 : Photographie du montage pour la préparation des catalyseurs.	52
Figure II-5 : Catalyseurs obtenus avec différents pourcentages en poids d'élément précurseur.	52
Figure II-6 : (a) Etapes du processus de greffage chimique et (b) photographie illustrant le caractère hydrophobe du catalyseur MnO_x/Al_2O_3 modifié en surface illustré par la forme d'une gouttelette d'eau.	53
Figure II-7 : Schéma représentatif du système de sorption de vapeur d'eau.	54
Figure II-8 : Courbes intensité-potential en polarité positive (P) et négative (N) pour trois humidités relatives ($150 L \cdot min^{-1}$) : expérience et modélisation avec Equation I-10.	55
Figure II-9 : Courbes intensité-potential en polarité négative (N) pour quatre débits ($HR = 48 \%$).	55
Figure II-10 : Concentration en O_3 en sortie du plasma en fonction de (a) la puissance et (b) la densité d'énergie pour différentes vitesse d'air ($m \cdot s^{-1}$).	57
Figure II-11 : Concentration en O_3 en sortie du plasma en fonction de l'humidité relative.	57
Figure II-12 : Concentration en (a) NO_2 et (b) NO en sortie du plasma en fonction de la puissance pour 3 vitesses d'air ($HR = 50\%$).	59
Figure II-13 : Mécanismes de la dégradation du toluène dans un plasma.	66
Figure II-14 : Taux de transformation du toluène en tension négative et positive pour trois concentrations.	67
Figure II-15 : Taux d'oxydation des COVT en tension négative et positive pour deux concentrations.	67
Figure II-16 : Taux de transformation du toluène en tension (a) négative et (b) positive pour différentes densités d'énergie.	68
Figure II-17 : Taux d'oxydation des COVT en fonction de la densité d'énergie pour deux humidités.	68

Figure II-18 : Taux d'oxydation des COVT en fonction de la densité d'énergie pour 5 concentrations.....	68
Figure II-19 : Taux de transformation du toluène (histogramme) et concentration en benzaldéhyde (courbe) en fonction de l'humidité pour une concentration en toluène (a) de 9 ppbv et (b) de 500 ppbv.	69
Figure II-20 : Taux d'oxydation des COVT pour 4 humidités en fonction de la concentration en toluène.....	69
Figure II-21 : (a) X_{O_3} et (b) X_{NO_2} pour 10 g de γ - Al_2O_3 et différentes masses de 5 wt.% MnO_x/Al_2O_3 dans des conditions sèches (HR < 2%).	72
Figure II-22 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en (a) O_3 et (b) NO_2 pour 10 g de γ - Al_2O_3 et différentes quantités de 5 wt.% MnO_x/Al_2O_3 (HR < 2%)......	72
Figure II-23 : (a) X_{O_3} et (b) X_{NO_2} pour γ - Al_2O_3 et NiO_x/Al_2O_3 , CoO_x/Al_2O_3 , MnO_x/Al_2O_3 pour trois pourcentages de précurseurs (m = 2 g, HR < 2%)......	73
Figure II-24 : Surface du catalyseur à base de MnO_x avec différente quantité de précurseur : (a) 0,44%, (b) 1,1%, (c) 5,5% et (d) 11% [179]......	74
Figure II-25 : Dispersion des sites actifs sur la surface du catalyseur.	75
Figure II-26 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en (a) O_3 et (b) NO_2 pour 5 wt.% MnO_x/Al_2O_3 à différents niveaux d'humidité (m = 2 g).	77
Figure II-27 : (a) X_{O_3} and (b) X_{NO_2} des catalyseurs à 5 wt.% de précurseurs à différents taux d'humidité (m = 2 g)......	77
Figure II-28 : Adsorption compétitive entre les molécules d'eau et les molécules d'ozone et de NO_2 sur les sites actifs du catalyseur.	78
Figure II-29 : (a) X_{O_3} et (b) X_{NO_2} de γ - Al_2O_3 seule et 1, 5 et 10 wt.% MnO_x/Al_2O_3 (m = 2 g, HR = 60%). ...	79
Figure II-30 : Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau des catalyseurs non modifiés, modifiés en surface et de γ - Al_2O_3 seule à 30°C.	80
Figure II-31 : Isothermes d'adsorption des différents matériaux : modélisation et expérience.	82
Figure II-32 : (a) X_{O_3} et (b) X_{NO_2} pour 5 wt.% MnO_x/Al_2O_3 non modifié et modifiés en surface (m = 2 g, HR = 60%).	83
Figure II-33 : Effets de (a) la longueur de la chaîne et (b) la quantité d'agent modifiant sur les profils temporels de la concentration adimensionnelle en O_3 pour 5 wt.% MnO_x/Al_2O_3 modifiés en surface (m = 2 g, HR = 60%).	84
Figure II-34 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en COVT en sortie du catalyseur seul pour 5 g de (a) MnO_x/Al_2O_3 non modifié et (b) MnO_x/Al_2O_3 modifié en surface (essais 1).	87
Figure II-35 : Dégradation du toluène en fonction de la température par (a) 7 wt.% MnO_2/Al_2O_3 [189] et (b) différents pourcentages de MnO_2/Al_2O_3 [191]......	88
Figure II-36 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en COVT en sortie du couplage plasma-catalyseur pour 5 g de (a) MnO_x/Al_2O_3 non modifié et (b) MnO_x/Al_2O_3 modifié (essais 2).	88
Figure II-37 : Evolution de la concentration adimensionnelle en O_3 en sortie du couplage plasma-catalyseur pour 5 g de MnO_x/Al_2O_3 (essais 2).	89
Figure II-38 : X_{COVT} pour 5 g de MnO_x/Al_2O_3 (essais 1 et 2)......	89
Figure II-39 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en O_3 et COVT en sortie du couplage (essai 3b)......	90
Figure II-40 : Concentration en COVT en fonction de la concentration en O_3 en sortie du couplage (essais 3a et 3b)......	90
Figure II-41 : Mécanisme de la décomposition catalytique du toluène et de l'ozone sur le catalyseur Mn_2O_3 [91].	91
Figure II-42 : Spectre infrarouge du support et des catalyseurs 5 wt.% MnO_x modifiés et non modifiés avant et après l'ozonolyse.....	92
Figure II-43 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en NO_x en sortie du couplage (essai 3b).93	93
Figure III-1 : Schéma et photographie de l'installation expérimentale.	98
Figure III-2 : (a) Schéma du collecteur de 20 cm de long et (b) photographie de l'étage de collecte.	99
Figure III-3 : (a) Schéma représentatif de la géométrie du procédé et (b) maillage du procédé.	99

Figure III-4 : (a) Schéma de l'association de l'ioniseur fil-plaque et du collecteur, (b) ioniseur fil-plaque et (c) photographie du fil-plaque.....	100
Figure III-5 : (a) Schéma de l'association du TIP4 et du collecteur, (b) photographie de l'ioniseur TIP4 et (c) de l'étage d'ionisation.	101
Figure III-6 : Schéma d'une aiguille de décharge de TIP4.	101
Figure III-7 : (a) Schéma de l'association du TIP8 et du collecteur et (b) photographie de l'étage d'ionisation.	101
Figure III-8 : Répartition granulométrique de l'aérosol de NaCl pour 4 concentrations de la solution saline mesurée par (a) le NanoScan et (b) le Grimm.	104
Figure III-9 : Répartition granulométrique de l'aérosol ambiant mesuré par (a) le NanoScan et (b) le Grimm.	105
Figure III-10 : Courbes intensité-potential en polarité positive (P) et négative (N) dans les conditions ambiantes : expérience et modélisation avec Equation I-11.	106
Figure III-11 : Schéma représentatif de la méthode de mesure.	107
Figure III-12 : Distribution spatio-temporelle du potentiel au voisinage de l'ioniseur avec un débit d'air de (a) $16 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, (b) $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et (c) $37 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	108
Figure III-13 : Distribution spatio-temporelle du potentiel au voisinage de l'ioniseur avec (a) HR = 46% et $U_{\text{TIP4}} = -5 \text{ kV}$, (b) HR = 75% et $U_{\text{TIP4}} = -5 \text{ kV}$ et (c) HR = 75% et $U_{\text{TIP4}} = -4 \text{ kV}$	108
Figure III-14 : Mesure des ions dans l'air intérieur sans écoulement d'air, positions du compteur.....	110
Figure III-15 : (a) Concentration en ions en fonction la distance et (b) représentation de l'émission des ions dans l'air intérieur ouvert.	110
Figure III-16 : Mesure des ions émis par le TIP4 dans la canalisation avec écoulement d'air : vue de côté et vue de dessus.....	111
Figure III-17 : Emission d'ions dans la canalisation par un ou deux TIP4 (a) sans et (b) avec une feuille d'aluminium sur les parois ($V = -5 \text{ kV}$, HR = 43%).	111
Figure III-18 : Mesure des ions émis par le TIP8 dans la canalisation avec écoulement d'air.	112
Figure III-19 : Emission d'ions dans la canalisation par le TIP8 pour (a) différentes tensions à HR = 43% et (b) différentes HR à $V = -5 \text{ kV}$	112
Figure III-20 : Distribution théorique des ions en aval des aiguilles pour deux vitesses d'air.	113
Figure III-21 : Mesure des ions émis par l'ESP dans la canalisation avec écoulement d'air	114
Figure III-22 : Production de l'ozone par l'ESP dans la canalisation en fonction (a) de la tension et (b) de la densité d'énergie (HR = 31%, $u_a = 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).	115
Figure III-23 : Enceinte pour la mesure de la concentration en ozone.	115
Figure III-24 : Production de l'ozone par le TIP4 dans l'enceinte pour différentes tensions appliquées (a) $-4,2 \text{ kV}$, (b) $-4,7 \text{ kV}$, (c) $-5,1 \text{ kV}$ et (d) $-7,0 \text{ kV}$ et différentes humidités relatives.....	116
Figure III-25 : (a) Répartition granulométrique de l'aérosol de NaCl et (b) efficacité fractionnelle du TIP4	119
Figure III-26 : (a) Répartition granulométrique de l'aérosol de NaCl et (b) efficacité fractionnelle du TIP8	119
Figure III-27 : (a) Répartition granulométrique de l'aérosol de NaCl et (b) efficacité fractionnelle de l' ESP	119
Figure III-28 : Pénétration mesurée dans un ESP à deux étages (aérosol de saccharose) [204].	120
Figure III-29 : Charge moyenne des particules en fonction de leur diamètre en sortie d'un électrofiltre pour différentes valeurs de $N_{i,t}$ [204].	120
Figure III-30 : Démarche de calcul de la charge des particules avec le modèle numérique.....	121
Figure III-31 : Nombre de charge des particules dans le TIP4.....	121
Figure III-32 : Nombre de charge calculé à partir du modèle de diffusion de White pour 4 concentrations en ions ($\text{ions} \cdot \text{m}^{-3}$).....	122
Figure III-33 : Efficacité de collecte mesurée par le modèle Deutsch-Anderson et modèle numérique pour 4 concentrations en ions ($\text{ions} \cdot \text{m}^{-3}$).....	122

Figure III-34 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du TIP4 en présence et en absence d'une feuille d'aluminium.	123
Figure III-35 : Efficacité fractionnelle (a) du TIP4 et (b) du TIP8 pour 2 longueurs de canalisation.....	124
Figure III-36 : Efficacité fractionnelle de l' ESP pour une tension de + ou – 5 kV.	125
Figure III-37 : Efficacité fractionnelle de l' ESP pour (a) les essais 3 et 4 et (b) les essais 5 et 6 (4,3 kV)...	126
Figure III-38 : Efficacité fractionnelle de l' ESP pour (a) les essais 7 et 8 et (b) les essais 9 et 10 (0,2 mA).126	126
Figure III-39 : Efficacité totale de l' ESP pour (a) une tension de 4,3 kV et (b) une intensité de 0,2 mA.	126
Figure III-40 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du TIP4 pour les deux polarités du collecteur.	127
Figure III-41 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du TIP8 pour les deux polarités du collecteur.	128
Figure III-42 : Efficacité fractionnelle de l' ESP pour deux tensions négatives.....	129
Figure III-43 : Efficacité de l' ESP en fonction de la tension positive pour 8 diamètres de particules (nm). 129	129
Figure III-44 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du TIP4 pour trois tensions d'ionisation.	129
Figure III-45 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du TIP8 pour trois tensions d'ionisation.	129
Figure III-46 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du TIP4 pour 4 tensions de collecte sans aluminium.	130
Figure III-47 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du TIP4 pour 4 tensions de collecte avec aluminium.	130
Figure III-48 : Modélisation de l'efficacité fractionnelle à l'aide (a) du modèle de Deutsch-Anderson et (b) du modèle numérique k-ε pour l'essai TIP4 pour 4 tensions de collecte.	131
Figure III-49 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du TIP4 pour 3 longueurs du collecteur.	131
Figure III-50 : Modélisation de l'efficacité fractionnelle à l'aide (a) du modèle de Deutsch-Anderson et (b) du modèle numérique k-ε pour l'essai TIP4 pour 3 longueurs du collecteur.	132
Figure III-51 : Efficacité fractionnelle de l' ESP pour 8 diamètres de particules (nm) et 4 vitesses débitantes.	133
Figure III-52 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du TIP4 pour 3 vitesses débitantes.	133
Figure III-53 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du TIP8 pour 2 vitesses débitantes.	133
Figure III-54 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du TIP4 pour un temps de séjour dans le collecteur de 0,1 s et deux vitesses débitantes (paroi isolante).	134
Figure III-55 : Efficacité (a) fractionnelle sans aluminium et (b) totale avec et sans aluminium pour 1 et 2 TIP4	135
Figure III-56 : Efficacité fractionnelle de 2 TIP4 et du TIP8 avec aluminium.	135
Figure III-57 : Efficacité fractionnelle du (a) TIP8 et (b) TIP4 pour différentes concentrations en particules.	136
Figure III-58 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du TIP8 pour 4 humidités.	136
Figure III-59 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale des trois procédés dans des conditions de fonctionnement proches, aérosol de NaCl.	137
Figure III-60 : Efficacité fractionnelle des trois procédés, air intérieur.	139
Figure III-61 : Efficacité totale des trois procédés, comparaison NaCl et air intérieur.	139
Figure III-62 : Effet de la résistivité des particules sur l'efficacité de collecte [227].	140

Liste des tableaux

Tableau I-1: Hiérarchisation des polluants selon l'OQAI [14].	9
Tableau I-2 : Rapport entre la concentration intérieure et extérieure pour certains COV [19].	10
Tableau I-3 : Collisions électroniques principales dans l'air humide.	32
Tableau I-4 : Réactions majoritaires de formation et de destruction de l'ozone dans l'air sec en tension positive [83].	33
Tableau I-5 : Différence d'efficacité de dégradation du toluène entre IPC et PPC.	40
Tableau II-1 : Récapitulatif des gammes des paramètres opératoires.	49
Tableau II-2 : Précurseurs et agents modifiants pour les catalyseurs.	51
Tableau II-3 : Conditions de calcination pour les trois catalyseurs.	52
Tableau II-4 : Tension d'amorçage et mobilité des ions mesurée.	56
Tableau II-5 : Contributions relatives (%) des réactions majoritaires de formation et de destruction de l'ozone dans l'air sec et l'air humide pour les deux polarités [160].	58
Tableau II-6 : Bibliographie de la production de l'ozone par une décharge couronne dans l'air.	59
Tableau II-7 : Bibliographie de la production des oxydes d'azote par une décharge couronne dans l'air.	60
Tableau II-8 : Facteur d'émission de toluène des matériaux d'ameublement [169].	61
Tableau II-9 : Intermédiaire issus de la dégradation du toluène.	62
Tableau II-10 : Effets toxicologiques des composés intermédiaires de la dégradation du toluène.	64
Tableau II-11 : Conditions opératoires et environnementales des essais de dégradation du toluène.	67
Tableau II-12 : Conditions opératoires et environnementales dans le RCF.	71
Tableau II-13 : Surface spécifique BET du MnO_x/Al_2O_3 pour trois quantités de précurseur.	75
Tableau II-14 : Surface spécifique BET et distribution du volume des pores.	81
Tableau II-15 : Paramètres BET identifiés pour des matériaux.	82
Tableau II-16 : Résumé de l'efficacité d'élimination d'ozone et de NO_2 pour différents catalyseurs à 60% HR.	84
Tableau II-17 : Conditions opératoires et environnementales dans l'installation expérimentale.	86
Tableau II-18 : Conditions opératoires des essais de dégradation du toluène.	86
Tableau II-19 : Concentrations en COVT pour le catalyseur seul à 50% HR.	87
Tableau II-20 : Concentrations des principaux polluants en sortie du couplage plasma-catalyseur.	91
Tableau II-21 : Nombre d'onde et la vibration correspondante.	92
Tableau II-22 : Surface spécifique BET du catalyseur M-TCMS0.25 avant et après les essais 3.	93
Tableau III-1 : Récapitulatif des conditions opératoires.	102
Tableau III-2 : Intensité de la décharge pour le TIP4, le TIP8 et l'ESP.	106
Tableau III-3 : Concentration en ions négatifs émis par le TIP4 et le TIP8 (10^4 ions.cm ⁻³), air intérieur.	113
Tableau III-4 : Concentration en ions émis par l'ESP (HR = 31%), air intérieur.	114
Tableau III-5 : Augmentation de la concentration en ozone généré par le TIP8.	117
Tableau III-6 : Récapitulatif des conditions opératoires des essais à tension constante.	125
Tableau III-7 : Récapitulatif des conditions opératoires des essais à intensité constante.	125
Tableau III-8 : Récapitulatif de la performance des trois procédés pour une même tension d'ionisation et de collecte (5 kV).	138
Tableau III-9 : Efficacité totale des trois procédés, $PM_{2,5}$ et PM_{10} de l'air intérieur.	140
Tableau III-10 : Consommation énergétique et performance du TIP8 (tension de collecte à 5 kV).	140
Tableau III-11 : CADR TIP8 (-7 kV, 36 m ³ .h ⁻¹).	141
Tableau III-12 : Classification des filtres haute efficacité (EN 779:2012).	142

Notations

a_1, a_2, a_3	Constante du coefficient de traînée	
A	Section de passage	m^2
b	Distance fil-plaque	m
c	Constante BET	
C	Concentration des composés en phase gazeuse	$mol.m^{-3}$
C_0	Concentration en entrée	$mol.m^{-3}$
C_c	Coefficient de Cunningham	
C_d	Coefficient de traînée	
C_i	Vitesse thermique moyenne des ions	$m.s^{-1}$
C^{st}	Constante de la relation de Townsend	
d	Distance à l'aiguille de l'ioniseur	m
d_c	Distance entre les plaques	m
d_{me}	Diamètre de mobilité électrique	m
d_p	Diamètre des particules	m
d_v	Diamètre volumique	m
$\overline{d_g}$	Diamètre moyen géométrique	m
D	Distance entre l'ioniseur et le collecteur	m
e	Charge élémentaire	A.s
E	Intensité du champ électrique	$V.m^{-1}$
E_0	Intensité du champ de rupture	$V.m^{-1}$
E_c	Intensité du champ de claquage	$V.m^{-1}$
f	Facteur de rugosité	
F_c	Force de Coulomb	N
F_t	Force de traînée	N
h	Largeur de la plaque	m
I	Intensité	A
k_B	Constante de Boltzmann	$J.K^{-1}$
Kn	Nombre de Knudsen	
L	Longueur des plaques	m
L_e	Longueur de l'électrofiltre	m
m_p	Masse de particule	kg
M_{air}	Masse molaire de l'air	$kg.mol^{-1}$
n	Nombre des plaques de collecte	
N	Concentration des particules	$part.m^{-3}$
N_i	Concentration en ions	$ions.m^{-3}$
P	Pression absolue	Pa
P_v	Pression de vapeur	Pa
P_s	Pression de vapeur saturante	Pa
Q	Débit de gaz	$m^3.s^{-1}$
Q_p	Charge d'une particule	A.s
$Q_{p,d}$	Charge par diffusion	A.s
$Q_{p,sc}$	Charge de saturation (modèle de Cochet)	A.s

r_c	Distance fil-cylindre	m
r_f	Rayon du fil central	m
r_i	Rayon de la zone d'ionisation	m
R	Constante universelle des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
R_{eff}	Rayon efficace	m
Re_p	Nombre de Reynolds particulaire	
S	Surface des plaques de collecte	m^2
S_p	Surface de particule projetée	m^2
t	Temps	s
T	Température	K
u_a	Vitesse de l'air	$m.s^{-1}$
u_g	Vitesse du gaz	$m.s^{-1}$
u_p	Vitesse des particules	$m.s^{-1}$
U_{coll}	Tension de collecte	V
U_{ESP}	Tension d'ionisation pour l'ESP	V
U_{out}	Potentiel enregistré par l'oscilloscope	V
U_{TIP4}	Tension d'ionisation pour le TIP4	V
U_{TIP8}	Tension d'ionisation pour le TIP8	V
V	Tension appliquée	V
V_0	Tension d'amorçage	V
V_{act}	Potentiel réel	V
V_{mas}	Potentiel constant	V
V_{mes}	Potentiel mesuré	V
V_c	Tension de claquage	V
w	Quantité adsorbée	$g.g^{-1}$
w_m	Quantité adsorbée sur la monocouche	$g.g^{-1}$
X_{COVT}	Taux d'oxydation des COVT	
X_{NO_x}	Taux d'élimination des NO_x	
X_{O_3}	Taux d'élimination de l'ozone	
$X_{toluène}$	Taux de transformation du toluène	
δ	Densité de l'air	
ϵ_0	Permittivité du vide	$F.m^{-1}$
ϵ_{rp}	Permittivité relative des particules	
η	Efficacité totale	
η_D	Efficacité de Deutsch-Anderson	
$\eta(d_p)$	Efficacité fractionnelle	
λ	Libre parcours moyen des particules	m
μ	Viscosité dynamique du gaz	Pa.s
μ_{ion}	Mobilité des ions	$m^2.V^{-1}.s^{-1}$
ρ_g	Masse volumique du gaz	$kg.m^{-3}$
σ_g	Ecart type géométrique	
τ_d	Temps de charge par diffusion	s
χ	Facteur de forme dynamique de la particule	
ΔH_1	Chaleur d'adsorption de la monocouche	$J.mol^{-1}$
ΔH_L	Chaleur d'adsorption des couches supérieures	$J.mol^{-1}$

Acronymes

ANSES	Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
CADR	Clean air delivery rate
CAFE	Clean Air For Europe
CMR	Cancérogène, Mutagène et Reprotoxique
COSV	Composés organiques semi-volatils
COV	Composés organiques volatils
COVT	Composés organiques volatils totaux
CNC	Compteur à noyau de condensation
DBD	Décharge à barrière diélectrique
DC	Décharge couronne
DMA	Differential mobility analyser
ESP	Précipitateur électrostatique
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HCSP	Haut Conseil de la Santé Publique
IPC	In-plasma catalysis
MLB	Maladies liées au bâtiment
MPPS	Most penetrating particle size
OQAI	Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PM	Particulate matter
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PNSE	Plan National Santé Environnement
PPC	Post-plasma catalysis
QAI	Qualité de l'air intérieur
RCF	Réacteur catalytique à lit fixe
SBM	Syndrome du bâtiment malsain
TCAS	Trichloro(alkyl)silane
TCMS	Trichloro(méthyl)silane
TCODS	Trichloro(octadécyl)silane
TCOS	Trichloro(octyl)silane
UE	Union Européenne
US-EPA	Agence Américaine de Protection de l'Environnement
VGAI	Valeurs guides de qualité de l'air intérieur

Introduction générale

Contexte

Aujourd'hui, la qualité de l'air intérieur (QAI) est devenue une préoccupation de santé publique du fait notamment de l'augmentation du temps passé dans les environnements intérieurs et les espaces clos. Des études sur l'exposition humaine aux polluants atmosphériques indiquent que les niveaux de nombreux polluants dans l'air intérieur peuvent être 2 à 5 fois et occasionnellement 100 fois plus élevés que ceux rencontrés à l'extérieur. Ces polluants sont très variés et se présentent sous diverses formes (particules minérales ou organiques, bioaérosols, composés organiques volatils et semi-volatils, ozone, oxydes d'azote, etc.). Ils peuvent avoir des effets importants sur le confort, l'efficacité du travail et la santé humaine. Depuis le début des années 2000, l'attention accordée à la surveillance des polluants intérieurs et à l'amélioration de la QAI est grandissante.

La maîtrise de la QAI dans les bâtiments est principalement assurée par la réduction des sources de pollution (choix des matériaux de construction et mobilier, produits d'entretien, etc.) et par la mise en œuvre d'une ventilation mécanique performante (asservie par exemple à l'occupation des locaux). Actuellement, le renforcement de la réglementation thermique des bâtiments impose une baisse importante de la perméabilité à l'air de l'enveloppe, ce qui augmente les risques d'accumulation des polluants. Par ailleurs, le renouvellement d'air imposé par la ventilation est parfois insuffisant pour évacuer de manière satisfaisante les polluants intérieurs et atteindre les valeurs cibles de concentration désirées (manque d'aération, dysfonctionnement et/ou entretien insuffisant des systèmes de ventilation). Dans certains cas, la ventilation peut même introduire dans l'air intérieur des polluants atmosphériques en forte concentration. C'est le cas en particulier des milieux urbains fortement pollués quand la ventilation est assurée par une extraction simple flux, solution couramment mise en œuvre en France lors de la rénovation thermique des bâtiments et dans le parc immobilier neuf. Par conséquent, l'élimination des polluants de l'air intérieur est un enjeu très important et de nombreuses recherches se développent pour trouver des procédés efficaces ayant un faible coût énergétique.

Ces dernières années, beaucoup d'efforts ont porté sur la recherche et le développement de nouvelles technologies de traitement de l'air intérieur, puisque celles disponibles actuellement se révèlent être trop onéreuses et/ou peu efficaces pour le traitement de gaz contenant de faibles concentrations en polluants. Les procédés mettant en œuvre une décharge couronne sont connus depuis longtemps et ont révélés de très bonnes efficacités tant pour l'oxydation des composés organiques volatils (COV) que pour la filtration des particules pour des applications industrielles. En effet, les électrons émis par la décharge couronne permettent d'une part de charger par l'intermédiaire d'ions puis de capter les particules et d'autre part de générer des radicaux oxydants qui peuvent dégrader les COV. L'avantage de cette technologie est de fonctionner aux conditions ambiantes avec un coût énergétique modéré. Cependant, lorsque la décharge couronne a lieu dans l'air, la formation d'ozone et d'oxydes d'azote qui sont considérés comme des sous-produits toxiques, est incontournable. L'émission de ces composés rend délicat le rejet direct de l'air traité dans un espace clos. Deux solutions s'offrent alors à nous : éliminer ces composés en sortie de la décharge couronne (solution mise en œuvre lors de l'étude de l'oxydation des COV) ou réduire les concentrations à la source en

généralisant une décharge couronne émettant peu ou pas d'ozone et d'oxydes d'azote (solution étudiée pour la collecte des particules).

Des études récentes ont montré que le couplage du plasma avec un catalyseur solide est une voie prometteuse qui doit permettre de renforcer l'efficacité de dégradation des COV et des intermédiaires réactionnels formés et de garantir ainsi en sortie du procédé des concentrations en polluants acceptables. La nature et la mise en œuvre du catalyseur sont alors le facteur déterminant pour atteindre les effets de synergie désirés. L'élimination complète des sous-produits générés par le plasma, l'étude des mécanismes de réactions chimiques entre les différents composants et la compréhension des effets de synergie entre le plasma et le catalyseur représentent des verrous scientifiques qui conditionnent l'utilisation du procédé plasma-catalyseur pour le traitement de l'air intérieur.

Concernant la collecte des particules, les précipitateurs électrostatiques (ESP) occupent une part importante du marché de la filtration pour les applications industrielles mettant en jeu des gaz fortement concentrés. Son efficacité avérée, notamment pour les particules de petites dimensions, fait de cette technologie un procédé de séparation gaz/solide de haute efficacité. Par ailleurs, le marché des épurateurs d'air autonomes a vu se développer ces dernières années des ioniseurs d'air mettant également en œuvre une décharge couronne. A la différence des ESP, les ioniseurs chargent les particules grâce au fort taux d'émission d'ions négatifs mais ne les collectent pas. Leur avantage est de générer des quantités importantes d'ions tout en minimisant la formation d'ozone. Les ions sont émis dans l'air ambiant et s'attachent aux particules chargeant certaines d'entre elles. Ce processus favorise l'agglomération et la sédimentation des particules chargées avec les particules neutres grâce à la force image. Cependant, la formation et la condensation des amas de particules salissent et noircissent les surfaces où ils se déposent au fil du temps. L'ajout d'un post-étage pour la collecte des particules chargées semble un moyen efficace d'éviter ce problème et d'éliminer les particules dans les environnements intérieurs.

Objectif et structure de la thèse

Dans le cadre de cette étude, nous avons étudié la mise en œuvre de la décharge couronne pour la dépollution de l'air intérieur, notamment pour l'oxydation des COV et la filtration des particules. Des études paramétriques ont été effectuées, qui consistent à faire varier les principaux paramètres opératoires (vitesse de l'air, polarité, intensité, géométrie, etc.) et environnementaux (humidité, concentration en polluants). Ces études doivent permettre de dimensionner et d'optimiser la configuration du procédé, et fournir des données expérimentales permettant de développer un modèle numérique dont l'objectif est d'étudier la possibilité de l'intégrer au bâtiment dans le système de ventilation de type double flux ou en tant qu'épurateur autonome.

D'un point de vue organisationnel, ce travail s'articule autour de trois chapitres.

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

Le deuxième chapitre est consacré à la dégradation des COV. Un composé modèle a été choisi du fait de sa toxicité et de sa présence habituelle dans les bâtiments : le toluène. Les concentrations

prises en œuvre sont représentatives de l'air intérieur à savoir de 9 ppbv à 1 ppmv. Un électrofiltre en configuration fil-cylindre couplé à un catalyseur à base d'oxyde de métaux de transition a été mis en œuvre. Le couplage est réalisé sous forme de post-traitement ou PPC (*post-plasma catalysis*). L'efficacité du plasma est étudiée dans un premier temps et les espèces présentes en sortie sont identifiées. L'émission d'ozone et d'oxydes d'azote est quantifiée dans différentes conditions de fonctionnement pour identifier les paramètres influant sur leur formation. L'étude de l'étape de catalyse est ensuite présentée. Différents catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition ($\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$) ont été préparés et testés pour l'élimination de l'ozone et des NO_x . L'influence de l'humidité est regardée avec beaucoup d'attention. Le catalyseur le plus performant (5 wt.% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$) est alors retenu, sa surface est modifiée par ajout d'agents modifiant de sorte à le rendre hydrophobe. Trois agents modifiant sont testés à différents teneurs. Enfin, le procédé couplé plasma-catalyse est étudié.

Dans le troisième chapitre, nous présentons la collecte des particules. Un procédé de dépoussiérage innovant à double étage a été conçu. L'étage d'ionisation est constitué de 4 ou 8 aiguilles portées à haute tension négative (-4 à -7 kV) et à très faible intensité (< 1 μA). Ces aiguilles sont conçues par la société TEQOYA¹. Cet étage d'ionisation est destiné à remplacer une géométrie fil-plaque tel que l'on trouve classiquement dans un précipitateur électrostatique à double étage. L'efficacité fractionnelle en nombre est mesurée dans la gamme 10 nm à 10 μm à l'aide d'un aérosol de NaCl. Ces diamètres ont été choisis du fait de leur impact sanitaire. En effet, les plus grosses particules (> 10 μm) peuvent être expulsées des voies respiratoires alors que les particules de 3 à 10 μm se déposent dans la trachée et les bronches et que les plus petites (< 3 μm) atteignent les alvéoles pulmonaires et peuvent pénétrer dans le sang. L'efficacité est quantifiée pour différentes géométries (longueur du collecteur, position des aiguilles), conditions opératoires (polarité du collecteur, tension d'ionisation et de collecte, débit) et environnementales (humidité, concentration en particules) et comparée à celle d'un précipitateur électrostatique fil-plaque à double étage. L'intégration de ce procédé dans le bâtiment est ensuite discutée. Cette étude démontre la pertinence de ce procédé qui limite les inconvénients d'un ioniseur seul (dépôt des particules dans la pièce) et d'un ESP classique (production d'ozone).

¹ TEQOYA : 14 avenue Jean Perrin, 92330 Sceaux, France

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Qualité de l'air intérieur

1.1. La QAI, un enjeu de santé publique

Suite au développement économique et social et à l'amélioration du niveau de vie ces deux dernières décennies, la qualité de l'air intérieur (QAI) est devenue une préoccupation de santé publique. En effet, nous passons en moyenne 80 à 90% de notre temps dans des environnements clos tels que le domicile, les bureaux, les écoles, les espaces de loisirs, les commerces, etc. Dans ces environnements, l'exposition à de nombreux polluants peut avoir des conséquences importantes sur le confort, l'efficacité du travail et la santé [1]. Une mauvaise QAI peut avoir des effets sur la santé et le bien-être, depuis la simple gêne jusqu'à l'apparition ou l'aggravation de pathologies aiguës ou chroniques [2]. La QAI apparaît donc aujourd'hui comme un enjeu social majeur, car l'ensemble de la population est concerné, et plus particulièrement les personnes sensibles et fragiles telles que les enfants et les personnes atteintes de maladies pulmonaires chroniques [3].

La QAI est devenue un objet de préoccupation depuis que l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a décrit en 1986 le « syndrome du bâtiment malsain » (SBM) [4]. Le SBM est un état physique dans lequel les habitants sentent des effets aigus sur la santé (maux de tête, irritation des yeux, du nez ou de la peau, etc.) qui semblent être liés au temps passé dans le bâtiment, ce qui suggère que les symptômes du SBM sont principalement dus à une mauvaise QAI [4]. Le SBM ne pouvant pas être cliniquement identifié, les communautés européennes ont proposé en 1989 une autre dénomination : les « maladies liées au bâtiment » (MLB) [5]. Ces maladies sont cliniquement diagnostiquées (pneumopathie d'hypersensibilité, la maladie du légionnaire, etc.) et peuvent être attribuées à des causes spécifiques liées aux polluants de l'air intérieur dans les bâtiments.

De ce fait, l'attention accordée à la surveillance des polluants intérieurs et à l'amélioration de la QAI est grandissante depuis le début des années 2000. Plusieurs organisations telles que l'OMS, l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (US-EPA) et l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) ont établi des listes de substances prioritaires sur la base de leur fréquence de rencontre dans l'air intérieur, de leur concentration et de leur toxicité [6–8]. La QAI est un problème techniquement complexe du fait du nombre important de polluants présents dans l'air intérieur. Par ailleurs, la gestion de la QAI est également complexe d'un point de vue administratif car elle concerne la santé publique, l'hygiène du travail et l'ingénierie civile. Les organismes gouvernementaux sont donc responsables de regrouper autant que possible les ressources techniques et financières et planifier globalement la stratégie de manière à établir des réglementations raisonnables pour mieux contrôler la QAI.

Dans une perspective de développement durable et dans le but de rendre notre environnement plus respectueux de notre santé en limitant les polluants et risques qu'ils véhiculent, les pouvoirs publics français ont lancé en 2004 un premier Plan National Santé Environnement (PNSE), qui permet d'identifier et concevoir les principales actions à mettre en œuvre [9]. Parmi les actions majeures de ce plan, « garantir un air et boire une eau de bonne qualité » occupe une place prioritaire [10]. Le PNSE a permis d'identifier les principales sources de polluants de l'air intérieur afin d'élaborer les premières mesures de prévention et de réduction des risques sanitaires. Pour réaliser cela, de nombreuses campagnes de mesures ont été réalisées, notamment dans les logements, les établissements recevant du public mais aussi dans des lieux atypiques comme les piscines. Grâce

au renforcement et à l'extension des activités menées par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI), il devient possible d'évaluer l'exposition de la population aux polluants de l'air intérieur et d'identifier les impacts sanitaires et environnementaux des émissions.

Ces campagnes de mesures visent à définir et proposer un cadre de référence destiné à préserver la population de tout effet néfaste lié à l'exposition à une substance via l'air intérieur. Il s'agit de contribuer à appuyer les pouvoirs publics dans l'élaboration de valeurs opérationnelles, qui permettent de mettre en place des actions réelles afin d'améliorer la QAI. En effet, les valeurs de réglementation visent à éliminer, ou au moins à réduire à un niveau acceptable du point de vue sanitaire, les polluants dans l'air intérieur ayant des effets néfastes sur la santé humaine et servent de références pour aider à gérer la QAI.

1.2. Polluants de l'air intérieur

1.2.1. Classification et hiérarchisation

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

- Polluants chimiques : ozone (O_3), composés organiques volatils (COV) et semi-volatils (COSV), oxydes d'azote (NO_x), monoxyde de carbone (CO), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), etc.
- Polluants physiques : particules fines (ex : PM_{10} , $PM_{2,5}$) et fibres (ex : amiante, fibres minérales artificielles), radon, etc.
- Bio-contaminants : moisissures, allergènes domestiques, etc.

Comme l'air extérieur, l'air intérieur contient un mélange complexe de ces polluants provenant de différentes sources qui varient avec le temps et l'espace. Selon le ministère du logement, de l'égalité des territoires et de la ruralité, les polluants intérieurs sont multiples et différents suivant leur source [11] :

- L'extérieur du bâtiment (sol, plantes, véhicules, etc.) : O_3 , radon, CO, NO_x , COV, particules fines, pollens, etc.
- Les appareils de combustion (notamment de chauffage et de production d'eau chaude) : CO, NO_x , COV, particules fines, etc.
- Les matériaux et produits de construction, d'ameublement, de décoration, d'entretien et de bricolage : COV, formaldéhyde, particules fines, etc.
- La présence et les activités humaines (tabagisme, activités de cuisine, d'entretien ou de bricolage, etc.) : particules fines, CO, COV, etc.
- Les animaux : allergènes de chat, de chien et d'acariens, etc.

Parmi les différents polluants de l'air intérieur, les particules fines, les COV, l'ozone, et les oxydes d'azote occupent une part très importante et ont des effets négatifs sur la santé humaine [6,12,13]. En conséquence, ils focalisent l'attention de toute la société et sont à l'origine de nombreux travaux de recherche qui ont pour but d'élaborer la réglementation, de concevoir des matériaux moins polluants et des procédés de traitement, d'améliorer la compréhension des mécanismes réactionnels.

Afin de définir les priorités d'actions et d'optimiser la mise en œuvre de la campagne nationale sur la pollution de l'air intérieur, l'OQAI a proposé, en 2002, une hiérarchisation des polluants, fondée sur les connaissances des propriétés toxicologiques de chaque substance, l'exposition des populations (fréquence, durée et intensité), la fréquence d'apparition des polluants dans les environnements intérieurs et l'impact sanitaire potentiel : effets aigus et chroniques [14], comme illustré dans le Tableau I-1.

Tableau I-1: Hiérarchisation des polluants selon l'OQAI [14].

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

La stratégie de hiérarchisation proposée par l'OQAI vise à évaluer quantitativement les risques sanitaires des polluants de l'air intérieur et permet de proposer les seuils de concentrations à ne pas dépasser.

1.2.2. Les composés organiques volatils et semi-volatils

Selon l'Union Européenne (UE), un COV est défini comme un composé organique ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 523 K mesuré à la pression atmosphérique [5]. Et l'OMS classe les COSV en tant que polluants organiques dans l'air intérieur dont la plage du point d'ébullition se situe entre 513/533 et 653/673 K [13]. En raison de cette basse température d'ébullition, la pression de vapeur est importante et entraîne des concentrations élevées en phase gazeuse par évaporation du liquide. Dans un environnement donné, la concentration d'un COV individuel est variable et dépend de la présence ou absence des sources d'émission potentielles. Par conséquent, de nombreuses publications rapportent la concentration des COV totaux (COVT) plutôt que des valeurs individuelles [15]. Leur concentration, pris individuellement, est souvent bien inférieure à 0,1 ppmv mais la concentration totale en COV varie généralement entre 0,5 et 2 ppmv.

Les COV sont nombreux, variés, et omniprésents ; environ 200 à 300 COV et COSV différents ont été répertoriés dans l'air intérieur. Ils comprennent à la fois des composés chimiques anthropiques et naturels. La source principale d'émission des COV dans l'atmosphère est le transport, par les émissions de moteurs de véhicules et d'avions, les pertes par l'évaporation des essences des stations de service de l'automobile. Les procédés industriels impliquant l'utilisation de solvants, y compris de divers procédés chimiques, l'utilisation de peintures, colles, adhésifs, représentent également une source importante d'émission des COV [16].

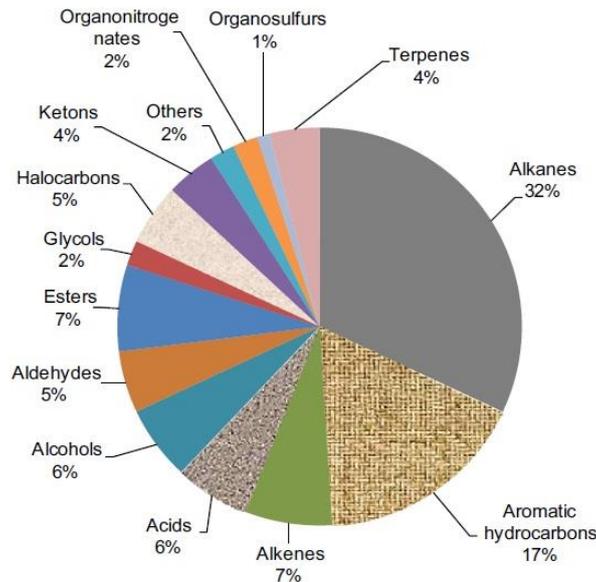


Figure I-1 : Distribution des familles de COV dans l'air l'intérieur [15].

Dans l'air intérieur, les COV anthropiques sont sévèrement réglementés par la législation. En général, les COV peuvent être dégagés par des produits de bureau, des matériaux isolants, des meubles synthétiques, des agents nettoyants, des produits d'entretien, des solvants de peinture, de la fumée de tabac, etc. [17]. Récemment, Gallego *et al.* [15] ont évalué la distribution des familles de COV dans le bilan massique de carbone de COVT (Figure I-1). Les alcanes, les hydrocarbures aromatiques, les esters, les alcènes, les acides carboxyliques et les alcools sont les composés principaux dans la majorité des échantillons. Les effets des COV sur la santé humaine sont très variables selon la nature du polluant. Ils vont d'une gêne olfactive à des effets mutagènes et cancérogènes, comme pour le benzène qui est classé CMR (« cancérogène, mutagène et reprotoxique »), en passant par des irritations diverses et une diminution de la capacité respiratoire [18].

Tableau I-2 : Rapport entre la concentration intérieure et extérieure pour certains COV [19].

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

D'ailleurs, le rapport entre les concentrations intérieures et extérieures révèle la source principale des COV dans certains environnements particuliers. Luengas *et al.* [19] ont résumé des rapports intérieure/extérieure pour certains COV dans plusieurs environnements intérieurs, comme présenté dans le Tableau I-2. Par exemple, le rapport intérieure/extérieure supérieur à 30 dans les maisons privées ont été signalés pour l'acétaldéhyde et le xylène, qui sont directement liés au tabac

fumée et peintures, respectivement [20]. Des exemples de concentration en COV dans des environnements intérieurs sont indiqués dans l'Annexe I.

1.2.3. Les particules en suspension dans l'air

D'un point de vue sanitaire, la dimension des particules est un paramètre fondamental puisqu'il détermine leur aptitude à pénétrer et demeurer plus ou moins profondément dans l'appareil respiratoire (Figure I-2). La distribution granulométrique des particules est très large puisqu'elle recouvre plusieurs ordres de grandeur, variant de 0,001 à 10 μm . Les particules sont classées selon leur diamètre aérodynamique comme suit [21] :

- Les PM_{10} dont le diamètre est inférieur à 10 μm , correspondent à la prise en compte des trois modes « nucléation », « accumulation » et « grossier » en limitant ce dernier mode à 10 μm afin de sélectionner uniquement la fraction thoracique de l'aérosol susceptible de pénétrer dans l'appareil respiratoire.
- Les $\text{PM}_{2,5}$ dont le diamètre est inférieur à 2,5 μm , appelées « particules fines », correspondent aux modes « nucléation » et « accumulation ».
- Les PM_1 dont le diamètre est inférieur à 1 μm , appelées également « particules très fines ».
- Les $\text{PM}_{0,1}$ dont le diamètre est inférieur à 0,1 μm , appelées « particules ultrafines » ou « nanoparticules », correspondent au mode « nucléation » et aux plus petites particules du mode « accumulation » de l'aérosol atmosphérique.

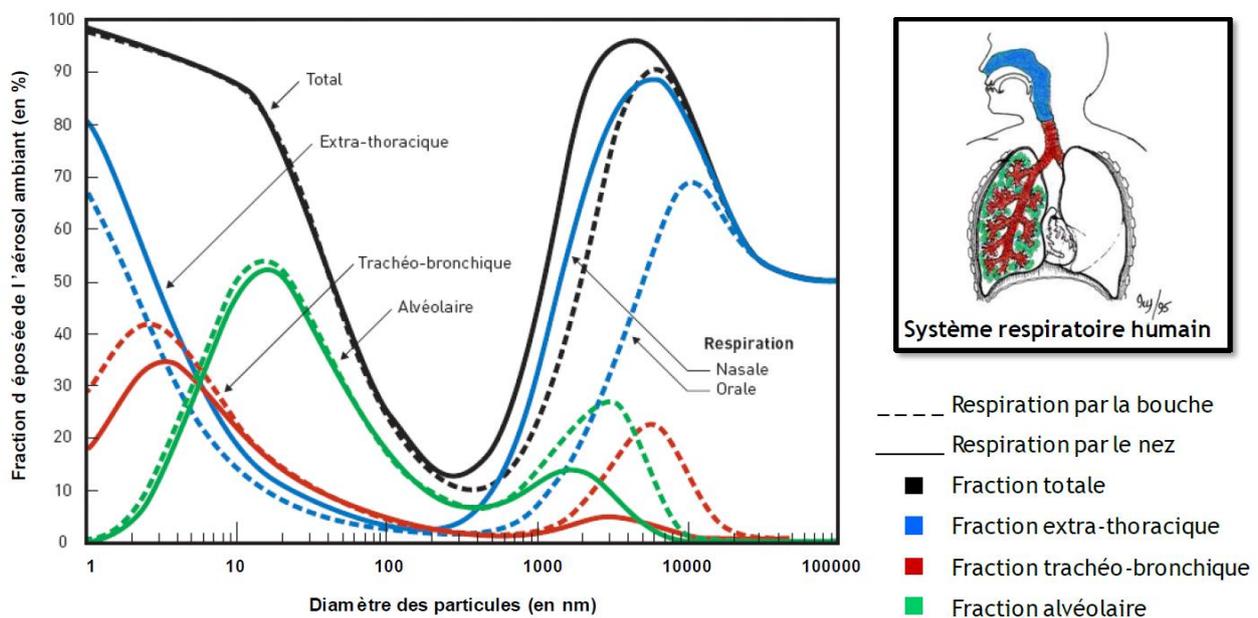


Figure I-2 : Prédiction du dépôt total et régional des particules dans les voies respiratoires chez l'Homme en fonction de la taille des particules [22].

Plus les particules sont petites, plus elles pénètrent profondément dans le système respiratoire. Ainsi en 2012, les particules fines ont été reconnues responsables du cancer du poumon par l'OMS [23]. Elles sont suffisamment petites pour s'infiltrer dans les poumons jusqu'au plus profond des alvéoles. Leurs effets sur la santé sont encore mal connus mais indiscutables. Les femmes enceintes, les enfants, les personnes âgées, les malades souffrant de pathologies cardiovasculaires ou

respiratoires, de diabète et d'obésité figurent parmi les plus sensibles. Le programme CAFE (Clean Air For Europe) a montré que l'exposition des populations de l'UE aux particules fines engendrait une diminution de l'espérance de vie de 3 à 15 mois selon les différents pays (par exemple, -9,3 mois pour la France) dans les zones urbaines (Figure I-3(a)) et était responsable de 350 000 décès prématurés [24]. La Figure I-3(b) présente la concentration moyenne annuelle de $PM_{2,5}$ et le gain d'espérance de vie pour une personne de 30 ans si la recommandation de l'OMS était respectée sur 25 des plus grandes villes européennes [25].

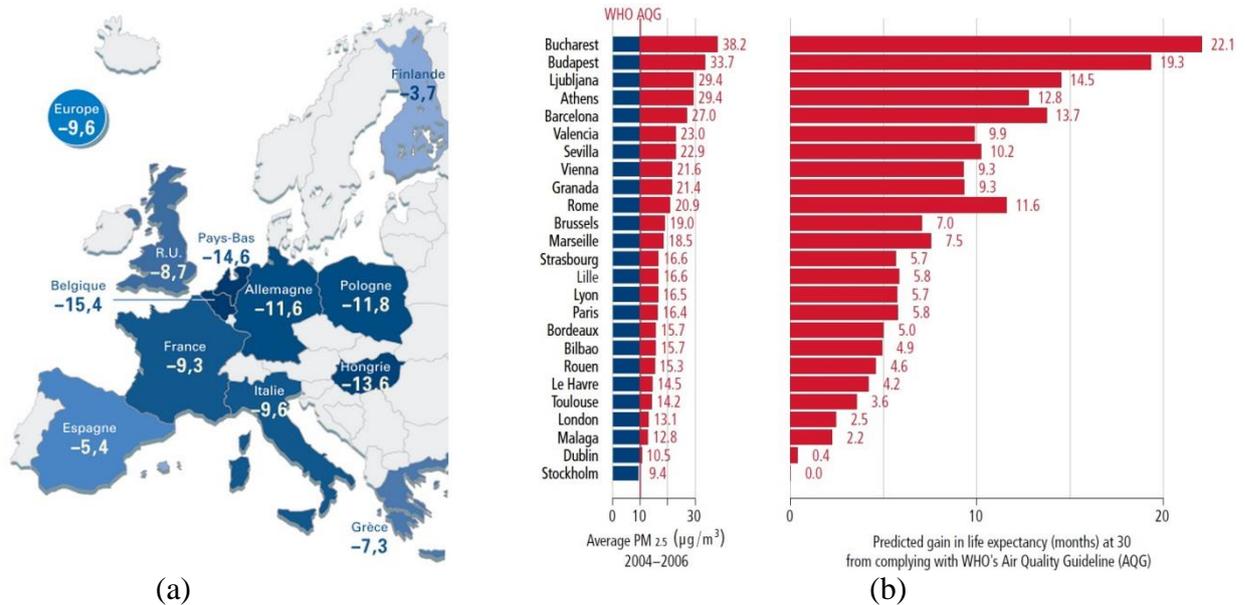


Figure I-3 : (a) Estimation de la diminution de l'espérance de vie (en mois) en Europe [24] ; (b) Concentration moyenne annuelle de $PM_{2,5}$ et gain d'espérance de vie [25].

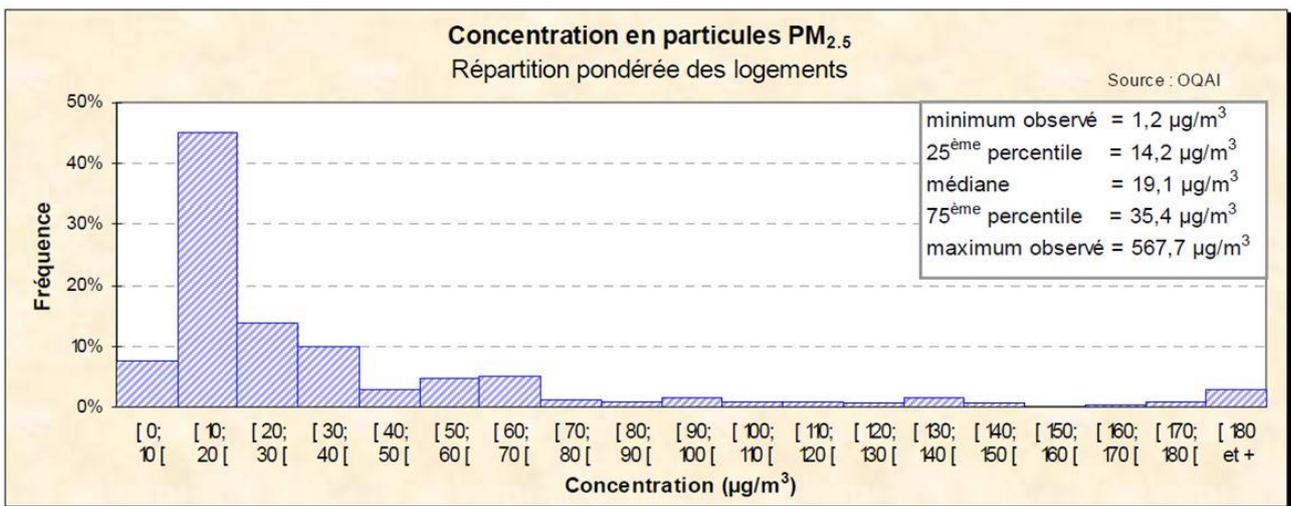


Figure I-4 : Concentrations intérieures en $PM_{2,5}$ dans les résidences principales de France métropolitaine.

Selon les données de l'OQAI (2006) [26] obtenues lors d'une campagne de mesure dans 297 logements pour les PM_{10} et 290 pour les $PM_{2,5}$, les médianes des concentrations en PM_{10} et $PM_{2,5}$ dans le séjour sont respectivement égales à 31,3 $\mu g.m^{-3}$ (maximum de 523) et 19,1 $\mu g.m^{-3}$ (maximum de 568) (Figure I-4).

D'après le Haut Conseil de la Santé Publique (HCSP), l'objectif cible à atteindre à échéance de 2025 est une concentration moyenne annuelle de $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour les $\text{PM}_{2,5}$ et de $15 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour les PM_{10} pour les immeubles d'habitation et les locaux recevant du public.

La composition chimique des particules présente une très grande diversité, en raison de la grande variabilité des sources et des processus atmosphériques. Les particules possèdent une fraction minérale et une fraction organique. Selon l'étude de Philip *et al.* [27], la fraction inorganique des $\text{PM}_{2,5}$ de l'air atmosphérique, souvent d'origine naturelle, est composée essentiellement de sulfates (17%), d'ammonium (7%) et de nitrates (6%). Le carbone noir constitué à 100% d'atomes de carbone est chimiquement inerte et représente 7%. A cela s'ajoutent d'autres espèces métalliques, celles qui en général sont présentes en concentration importante contenues dans les poussières minérales (30%) comme le silicium, le calcium, l'aluminium et des sels marins (1%).

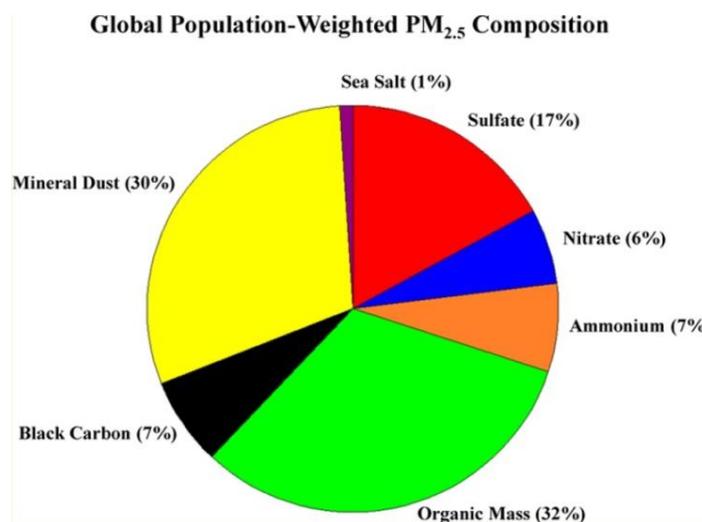


Figure I-5 : Composition chimique des particules $\text{PM}_{2,5}$ de l'air atmosphérique [27].

Selon la même étude, la fraction organique des $\text{PM}_{2,5}$ représente 32%. Elle regroupe tous les composés organiques fonctionnalisés, soit émis directement dans l'atmosphère (aérosols organiques primaires), soit formés in-situ (aérosols organiques secondaires) par condensation ou nucléation des produits de dégradation photochimique des COV. La fraction organique est une matrice très complexe, constituée d'une multitude de composés différents appartenant aux grandes familles de la chimie organique que sont les alcanes, les acides carboxyliques, les alcools, les aldéhydes, les cétones, les esters, les HAP, les dioxines, etc.

Les sources de particules sont diverses. Les particules primaires sont émises directement dans l'atmosphère (ex : poussières minérales, suie, sels marins), alors que les particules secondaires sont issues de réactions physico-chimiques à partir d'autres polluants appelés précurseurs (ex : sulfate, nitrate, ammonium). Les particules peuvent aussi être distinguées selon qu'elles soient formées à partir d'activités anthropiques (ex : trafic routier, industrie, chauffage) ou à partir de sources naturelles (ex : volcans, déserts).

1.2.4. L'ozone

Une source importante d'ozone dans l'habitat est l'air extérieur. Par ailleurs, l'utilisation de certains équipements, tels que certains appareils de traitement de l'air, de générateurs électriques,

d'imprimantes laser et de photocopieurs, peut augmenter le niveau d'ozone dans la maison ou le milieu de travail. En absence de sources de génération d'ozone, sa concentration à l'intérieur varie entre 10 et 80% de la concentration mesurée à l'extérieur [28]. Typiquement, 5 à 10% de polluants organiques à l'intérieur contiennent des liaisons carbone-carbone insaturées qui réagissent rapidement avec l'ozone. En outre, l'ozone et ses dérivés oxydants peuvent réagir avec des composés organiques sur les surfaces et produire des COV [17]. L'ozone peut causer une variété de symptômes comme la toux, l'inconfort à la poitrine, l'essoufflement et l'irritation des yeux, du nez et de la gorge, etc. [29]. L'exposition prolongée à des fortes concentrations d'ozone peut causer des dommages importants aux poumons [30]. En raison de sa toxicité, l'OMS a fixé à $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (environ 50 ppbv), la concentration maximale admissible en O_3 pour une période de 8 heures [6].

1.2.5. Les oxydes d'azote

Les oxydes d'azote comprennent principalement le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO_2). Ils sont produits à partir des réactions entre le diazote, le dioxygène et éventuellement des hydrocarbures issus de la combustion, en particulier à des températures élevées. Les NO_x sont formés à chaque fois que la combustion a lieu en présence de diazote. C'est pour cette raison que dans les grandes villes ayant un fort trafic automobile, la concentration en NO_x dans l'air est généralement importante. Dans l'air intérieur, les sources principales de NO_x sont la combustion de carburant, le tabagisme et l'utilisation d'appareils de chauffage. Les NO_x réagissent avec l'ammoniac, l'eau, ou d'autres composés pour former de la vapeur d'acide nitrique. Ce type de vapeur peut pénétrer profondément dans les tissus pulmonaires et les endommager, pouvant dans les cas extrêmes conduire à la mort. L'inhalation de ces vapeurs peut aussi provoquer ou aggraver des maladies respiratoires, telles que la bronchite ou l'emphysème, ou aggraver les maladies cardiaques [31]. L'OMS a proposé des valeurs guides pour le NO_2 de $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne annuelle et de $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne sur une heure [6]. Par contre, actuellement aucune valeur réglementaire n'a été établie pour le NO.

1.3. Valeurs guides de la QAI

Conscients de l'enjeu sanitaire que représente la QAI et afin d'apporter aux pouvoirs publics des éléments utiles à la gestion de ce risque, des organismes officiels tels que l'OMS, l'US-EPA et l'ANSES réalisent des travaux d'expertise sur l'élaboration de valeurs guides de QAI (VGAI). D'après l'ANSES, les VGAI ont été définies comme des concentrations dans l'air d'une substance chimique en dessous desquelles aucun effet sanitaire ou aucune nuisance ayant un retentissement sur la santé n'est attendu pour la population générale en l'état des connaissances actuelles [32]. Elles sont fondées exclusivement sur des critères sanitaires, qui permettent aux pouvoirs publics de fixer des valeurs réglementaires de surveillance et contrôle de la QAI. A ce jour, 11 polluants de l'air intérieur d'intérêt ayant été bien identifiés ont fait l'objet d'une expertise de l'ANSES (Annexe II).

2. Décharge couronne et décharge barrière diélectrique

2.1. Généralités sur les décharges électriques à pression atmosphérique

Ces dernières années, beaucoup d'efforts ont portés sur le développement de nouvelles technologies de traitement de l'air contenant de faibles concentrations en polluants [33] tels que les procédés basés sur les plasmas non-thermiques ou plasmas froids. Les décharges électriques sont une des principales technologies pour générer de tels plasmas à pression atmosphérique. Thermodynamiquement, un plasma froid est un processus hors-équilibre, c'est-à-dire que l'énergie est prioritairement transférée aux électrons, alors que la température des espèces lourdes (ions, molécules neutres, etc.) et donc du gaz ambiant reste relativement faible. Ces plasmas permettent de produire des espèces hautement réactives à faible coût énergétique. En ce qui concerne le traitement de l'air intérieur, la décharge couronne (DC) et la décharge à barrière diélectrique (DBD) sont les deux décharges électriques les plus souvent rencontrées du fait de leur simplicité de mise en œuvre.

2.2. Description phénoménologique de la décharge couronne

La décharge couronne est créée entre deux électrodes fortement dissymétriques par application d'une haute tension (continue, alternative ou pulsée) à l'électrode ayant le plus petit rayon de courbure. Cette forte courbure provoque un champ électrique réduit autour de l'électrode qui décroît très rapidement au fur et à mesure que l'on s'en éloigne. La décharge couronne apparaît si le champ électrique est suffisant pour ioniser le gaz. Dans de l'air sec à pression atmosphérique, la valeur du champ de disruptive est de l'ordre de 30 kV.cm^{-1} . Sa valeur dépend du rayon de courbure de l'électrode, de son état de surface, de la température et de la pression.

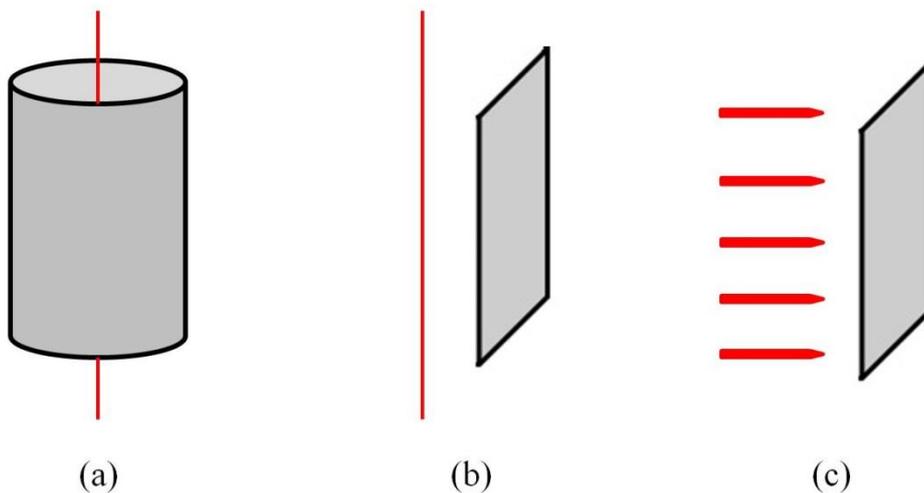


Figure I-6 : Configurations classiques de la décharge couronne :
(a) fil-cylindre, (b) fil-plaque et (c) pointe-plaque.

L'une des difficultés principales rencontrées avec la décharge couronne est la transition à l'arc électrique [34], qui est une décharge électrique autonome transportant un fort courant sous une faible différence de potentiel. Concrètement, une augmentation de la densité de courant se traduit par une augmentation de la surface occupée par la décharge sur les électrodes. Lorsque la décharge occupe la

totalité de la surface, l'augmentation de la densité de courant jusqu'à une valeur critique peut susciter la transition à l'arc électrique [35], ce qui est simultanément accompagné d'une hausse de la température du gaz. Dans ce cas, le plasma généré est proche de l'équilibre thermodynamique et la puissance injectée dans le gaz est majoritairement dissipée par effet Joule [36]. Par conséquent, l'énergie cinétique des électrons est insuffisante pour permettre d'ioniser et de décomposer des molécules du milieu. C'est pour cette raison que dans la plupart des applications de la décharge couronne, ce phénomène de transition à l'arc électrique doit être évité, soit par abaissement de la tension pour arrêter la propagation de la décharge avant qu'elle n'atteigne la contre électrode [37], soit par application d'une tension impulsionnelle répétitive dont la durée doit être inférieure à quelques centaines de nanosecondes [38].

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

2.2.1. Configuration fil-cylindre en tension négative

La haute tension appliquée à l'électrode peut être négative ou positive menant à des comportements différents tels que Chen [39] les a schématisés sur la Figure I-7 et la Figure I-8.

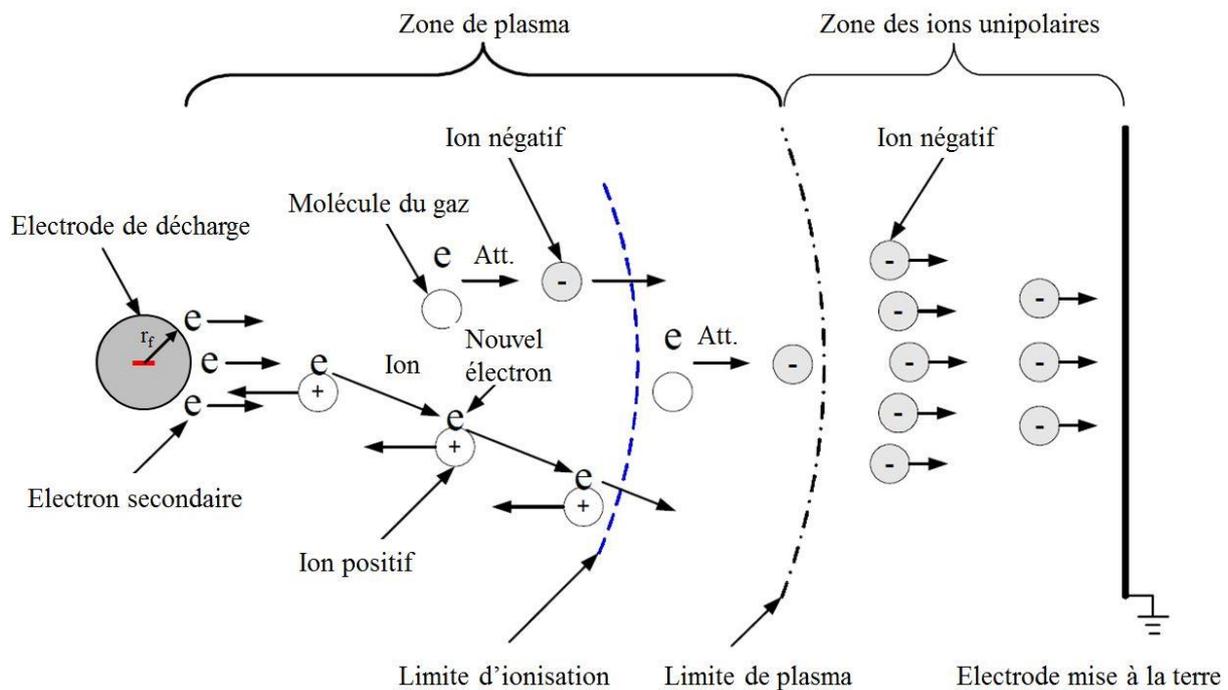


Figure I-7 : Représentation schématique d'une décharge couronne en tension négative [39].

Lors de l'amorçage de la décharge couronne, les électrons primaires présents naturellement dans l'air sont accélérés au voisinage de l'électrode émissive sous l'effet du champ électrique. En tension négative, ils se propagent de la cathode (électrode de faible rayon de courbure) vers l'anode (électrode périphérique reliée à la masse). Ils acquièrent alors assez d'énergie cinétique pour rentrer en collision inélastique avec les espèces neutres, leur arracher un électron et former de nouveaux électrons libres ainsi que des ions positifs. Les ions positifs, quant-à-eux, migrent vers la cathode ; ils forment une forte charge espace qui perturbe le champ électrique global. Comme les électrons ont un rapport charge/masse beaucoup plus élevé, ils sont accélérés à une vitesse nettement

supérieure à celle des ions. Ces nouveaux électrons rentrent, à leur tour, en collision avec d'autres atomes, créant plus de paires électron-ion. De cette manière, chaque collision provoque un processus de réaction en chaîne appelé avalanche électronique qui entraîne une augmentation exponentielle du nombre d'électrons. En plus de ce phénomène d'arrachement électrique, des réactions d'excitation électronique ont également lieu. La désexcitation de ces espèces conduit à l'émission de photons. Ces photons sont responsables de l'extraction d'électrons à cathode par photoémission : ce sont les électrons secondaires. Ces électrons secondaires permettent d'entretenir l'avalanche électronique. En tension négative, l'avalanche prend donc naissance au voisinage de la cathode et se propage vers l'anode. Au cours de la migration du nuage électronique, l'intensité du champ électrique diminue rapidement. A une certaine distance de la cathode, les électrons n'ont plus assez d'énergie pour ioniser les atomes lors des collisions. On suppose que la zone d'ionisation correspond au cylindre entourant la cathode pour lequel le champ réduit est supérieur à 120 Td (le Townsend est l'unité du champ réduit habituellement utilisé en plasma, il représente le rapport entre le champ électrique et la concentration en espèces neutres présentes, $1 \text{ Td} = 10^{-21} \text{ V.m}^2$) ; pour cette valeur la vitesse d'ionisation est égale à la vitesse d'attachement électronique. Cette zone d'ionisation, est le lieu où la majorité des réactions chimiques a lieu. Au-delà, les réactions d'attachement deviennent majoritaires : les électrons se recombinent avec les espèces neutres telles que le dioxygène et la vapeur d'eau selon leur électronégativité pour former des ions négatifs. C'est la zone de plasma dont la limite est fixée arbitrairement, en tension négative, à 80 Td, valeur qui correspond à une énergie cinétique des électrons de 1,85 eV. Cette zone fait encore partie du plasma en raison des différentes polarités d'espèces présentes et la capacité de participer à des réactions caractéristiques de plasma. Au-delà, il s'agit de la zone de dérive des ions négatifs ou zone des ions unipolaires.

2.2.2. Configuration fil-cylindre en tension positive

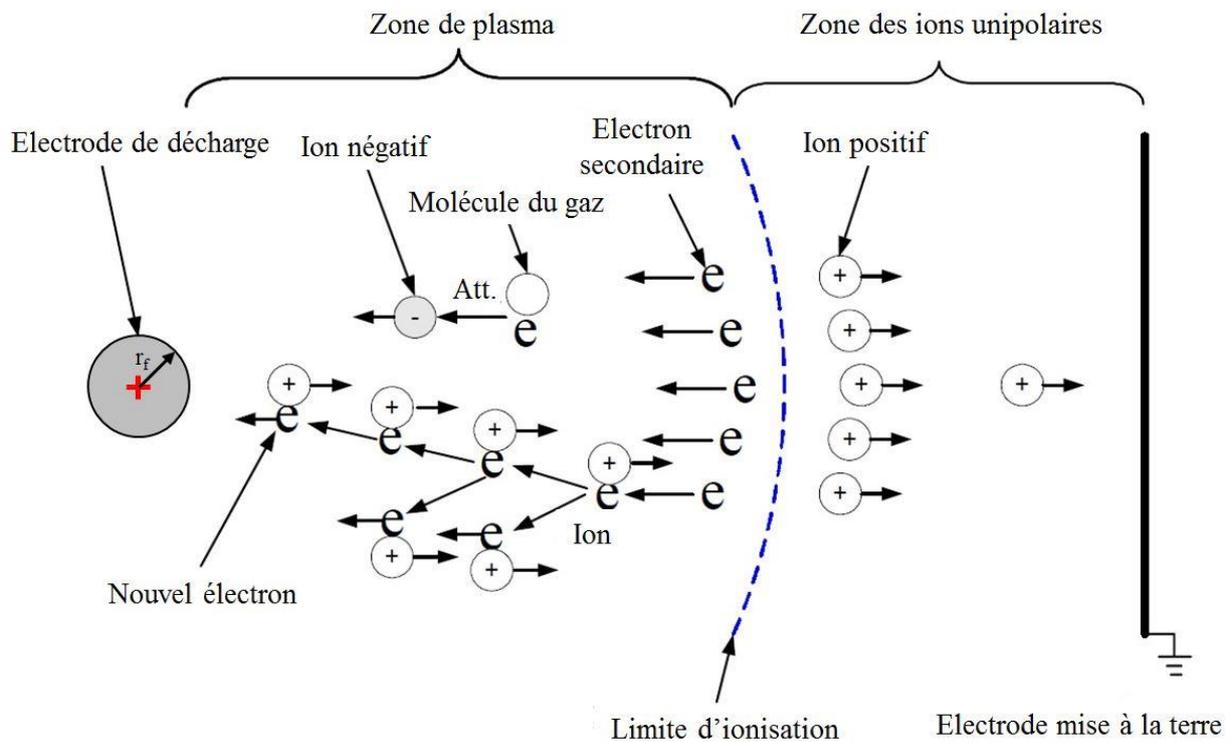


Figure I-8 : Représentation schématique d'une décharge couronne en tension positive [39].

En tension positive, les électrons sont accélérés vers l'anode centrale sous l'effet du champ électrique alors que les ions positifs migrent vers la cathode périphérique. Dans ce cas, les électrons secondaires sont principalement créés par photo-ionisation durant les réactions de désexcitation radiative par collision avec les métastables. En revanche, le processus d'avalanche électronique est moins efficace qu'en tension négative car les électrons secondaires proviennent du gaz neutre dans le milieu inter-électrodes et non pas de l'électrode émissive ; les électrons secondaires sont donc accélérés sur une plus courte distance. En tension positive, on suppose que la limite d'ionisation se confond avec celle du plasma. Cette limite, définie là où le champ réduit est de 120 Td, correspond au point où le taux d'ionisation est égal à la vitesse de fixation des électrons. Au-delà de cette limite, c'est la zone de dérive des ions positifs.

2.2.3. Configuration pointe-plaque

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

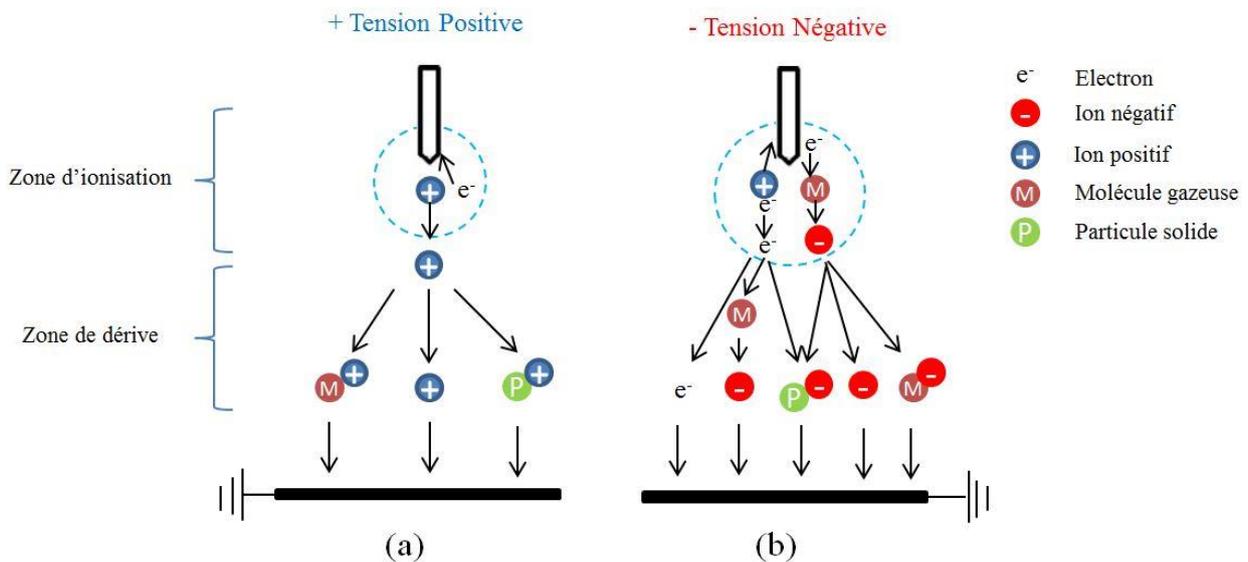


Figure I-9 : Représentation schématique d'une décharge couronne en configuration pointe-plaque : (a) tension positive et (b) tension négative.

Comme pour la configuration fil-cylindre, le mécanisme de formation de la décharge couronne dépend de la polarité de la décharge (Figure I-9). Dans les mêmes conditions, la zone de plasma pour la décharge en tension positive apparaît également inférieure à celle en tension négative, en raison du nombre plus faible d'électrons libres, comme présenté dans la description de la configuration fil-cylindre.

2.2.4. Caractéristique électrique macroscopique

Le champ de disruptive correspond à une valeur de l'ordre de 30 kV.cm^{-1} à partir de laquelle apparaît un courant électrique mesurable. Pour des valeurs du champ inférieures à cette valeur, l'air est considéré isolant et sa résistivité est de l'ordre de $10^{14} \Omega.m$. Au-delà de celle-ci, l'air s'ionise et devient conducteur ; sa résistivité est de l'ordre de $10^3 \Omega.m$. Ce gradient peut être calculé à l'aide d'une relation semi-empirique en fonction de la géométrie du système. Il y a peu de différence dans le champ critique entre une décharge négative et une décharge positive. En pratique, on observe cependant que le champ critique correspondant à l'amorçage est généralement un peu plus faible pour une décharge négative que positive. Des formules empiriques ont été développées par Peek en 1929 [40] pour calculer le champ critique E_0 exprimé en $V.m^{-1}$. Ces équations sont valables uniquement si l'on suppose que le champ électrique est le même en tout point de l'électrode de décharge. Si l'électrode de décharge est un fil cylindrique :

$$E_0 = 3,1 \cdot 10^6 \delta f \left(1 + \frac{0,0308}{\sqrt{\delta r_f}}\right) \quad (\text{Equation I-1})$$

avec δ la densité de l'air :

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

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

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

- Pour une géométrie fil-cylindre :

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

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

$$V_0 = E_0 r_f \ln \frac{R_{\text{eff}}}{r_f} \quad (\text{Equation I-4})$$

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

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

avec b la distance fil-plaque.

Lorsque la tension appliquée augmente et atteint une certaine valeur, il apparaît des arcs électriques entre le fil et le cylindre périphérique. Cette valeur correspond à la tension de claquage V_c . En fait, lorsqu'un arc électrique apparaît, la tension chute brutalement, entraînant un dysfonctionnement de l'électrofiltre. Généralement, la tension de claquage ne peut pas être calculée de manière théorique ; il s'agit plutôt d'une probabilité d'apparition. Néanmoins, Peek [40] a proposé

une relation permettant de calculer un ordre de grandeur du champ de claquage E_c en fonction du rayon de la zone d'ionisation r_i :

$$E_c = 3,1 \cdot 10^6 \delta f \left(1 + \frac{0,0308 \cdot r_c}{2,718 r_i \sqrt{\delta r_i}}\right) \quad (\text{Equation I-6})$$

avec

$$r_i = r_f + 0,03 \sqrt{r_f} \quad (\text{Equation I-7})$$

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

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

La relation entre la tension appliquée et le courant généré est une caractéristique fondamentale d'un électrofiltre. Lorsque la tension appliquée dépasse la tension d'amorçage, le courant augmente progressivement et ce jusqu'à la tension de claquage. Même si la décharge couronne recouvre des phénomènes complexes et le courant généré est une fonction non linéaire de la tension appliquée, il est possible d'obtenir une modélisation approximative du comportement courant-tension de l'électrofiltre en appliquant les équations de Maxwell aux conditions de géométrie choisie. Une relation empirique simple entre le courant généré et la tension appliquée proposée par Townsend [41] est généralement utilisée, qui s'exprime par :

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

où C^{st} est une constante qui dépend de la configuration de l'électrofiltre, de la température, de la pression atmosphérique et de la composition du gaz. D'après Townsend [41], la constante C^{st} est donnée par la relation suivante :

– Pour une géométrie fil-cylindre :

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

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

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

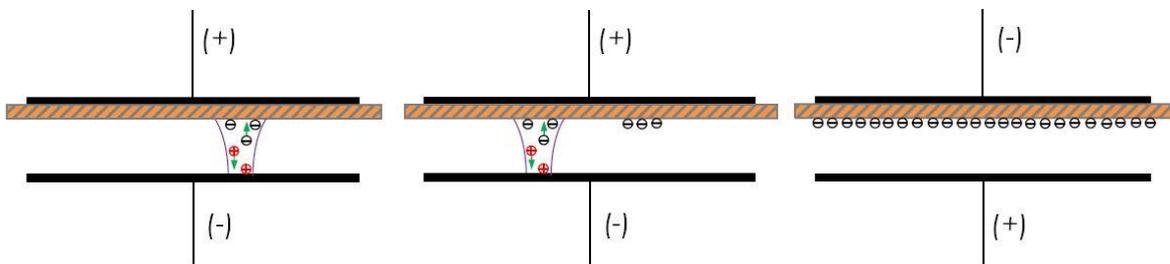
où μ_{ion} est la mobilité des ions dans l'air ($m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$), ϵ_0 est la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-12} F \cdot m^{-1}$).

2.3. Décharge à barrière diélectrique

Le risque des décharges en tension continue telle que la décharge couronne est le passage à l'arc provoqué par l'accumulation de charges électriques. Ce risque est limité dans les décharges à barrière diélectrique (DBD) grâce à la présence d'au moins une couche de matériau diélectrique disposée sur ou entre les deux électrodes. Lorsque la tension appliquée atteint la tension d'amorçage, une micro-décharge s'établit entre l'électrode et le diélectrique (Figure I-10(a)). Aux points de jonction de la décharge avec le diélectrique, des particules chargées (électrons ou ions)

s'accumulent en surface, générant un champ électrique qui s'oppose au champ externe. Le champ électrique subi par le gaz diminue donc progressivement au fur et à mesure que les charges électriques se déposent sur le diélectrique, ce qui conduit à l'extinction de la décharge avant son passage à l'arc. Alors que la tension augmente, de nouvelles micro-décharges apparaissent (Figure I-10(b)). Quand la polarité s'inverse, la tension externe nécessaire à l'amorçage de la micro-décharge est plus faible qu'au premier cycle du fait des charges accumulées précédemment (Figure I-10(c)). En résumé, la présence du diélectrique permet de développer des micro-décharges de quelques centaines de micromètres réparties sur toute la surface des électrodes tout en limitant le risque du passage à l'arc.

La DBD est excitée en tension alternative avec une fréquence généralement de quelques kilohertz (comprise entre 50 Hz et 1 MHz). Par ailleurs, les distances inter-électrodes généralement rencontrées sont de l'ordre de quelques millimètres.



(a) Établissement d'une première micro-décharge.(b) Extinction de la première micro-décharge et (c) Changement de la polarité appliquée sur les électrodes.

Figure I-10 : Principe de fonctionnement d'une DBD [42].

De nombreuses configurations existent ; les plus courantes mettent en œuvre des électrodes planes parallèles ou cylindriques concentriques (Figure I-11). Les matériaux utilisés pour le diélectrique sont généralement le verre, la silice, la céramique et l'émail mince ou la couche en polymère. Dans certaines applications, des revêtements protecteurs ou fonctionnels sont ajoutés.

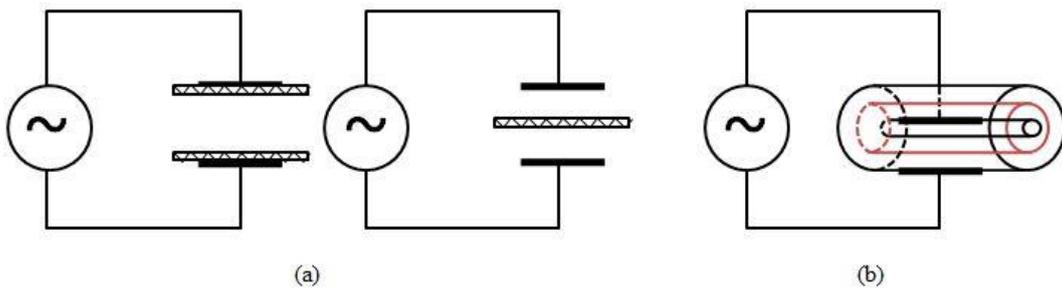


Figure I-11 : Configurations classiques de la DBD : (a) planaire et (b) cylindrique.

3. Collecte des particules par décharge couronne

3.1. Mise en œuvre, technologies existantes

3.1.1. Electrofiltres

3.1.1.1. Principe de fonctionnement

L'électrofiltration est une technologie mature employée depuis plusieurs décennies dans le domaine industriel. Son efficacité avérée, notamment pour les particules de petites dimensions, font de cette technologie un procédé de séparation gaz/solide de haute efficacité. Cette technologie est basée sur trois étapes successives : la charge des particules, leur migration sous l'action du champ électrique et leur collecte, comme illustré sur la Figure I-12. Dans la zone de dérive, les particules se chargent par champ et/ou par diffusion jusqu'à atteindre une charge limite. Les particules chargées subissent alors une force électrostatique, appelée force de Coulomb, due au champ électrique. Cette force fait migrer les particules chargées vers l'électrode de collecte qui est reliée à la masse. En conséquence, les particules sont séparées de la phase gazeuse et se déposent sur l'électrode de collecte. Enfin, les particules collectées sont enlevées par lavage, grattage ou frappage.

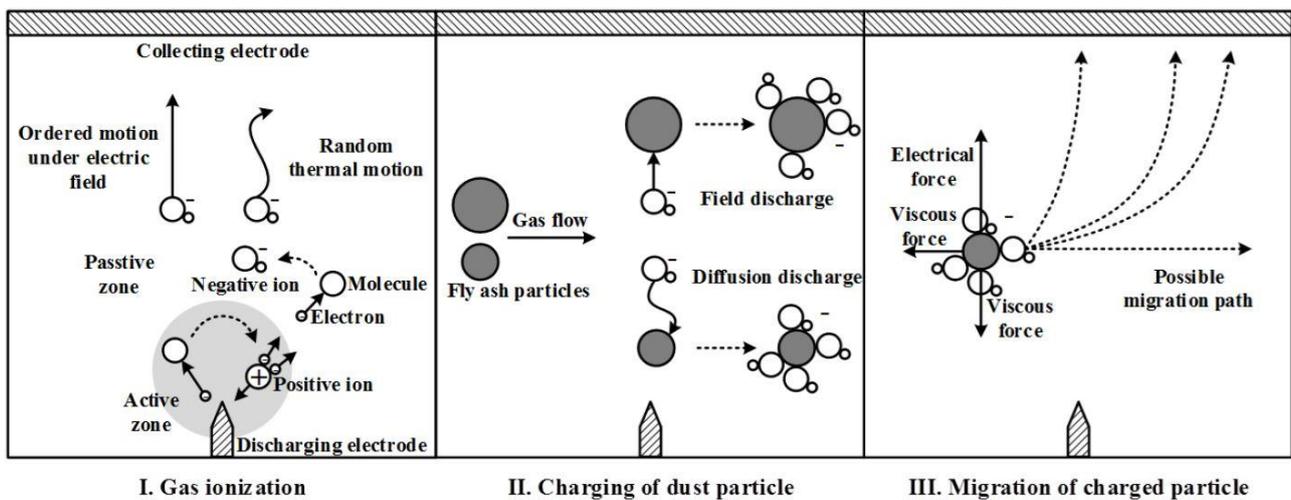


Figure I-12 : Schéma représentatif le fonctionnement d'un ESP [43].

3.1.1.2. Electrofiltres à un ou deux étages

Les électrofiltres à un seul étage réalisent la charge et la collecte des particules simultanément dans le même étage. Ils se présentent le plus souvent sous forme de fil-cylindre ou de fil-plaque (Figure I-13). Pour la 1^{ère} configuration, le fil de décharge est tendu le long de l'axe central du cylindre périphérique relié à la masse ; pour la 2^{ème}, les électrodes de collecte sont des plaques parallèles et équidistantes, les électrodes de décharge sont situées dans les plans verticaux à mi-distance entre les plaques.

L'ESP à un seul étage est le plus utilisé dans les applications industrielles suite à sa simplicité de conception et sa robustesse. Les électrodes de collecte sont périodiquement secouées, afin de

décoller et détacher les agrégats de particules sous l'effet de la gravité et les déposer dans une trémie.

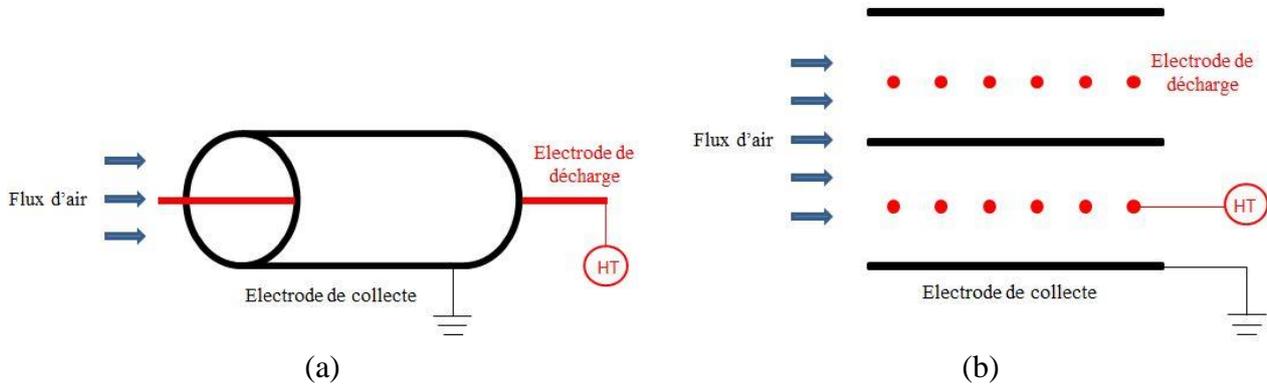


Figure I-13 : Schéma représentatif d'un ESP à un seul étage : (a) fil-cylindre et (b) fil-plaque.

L'ESP à double étage est conçu en deux étages séparés : le premier pour la charge des particules et le deuxième, sans décharge, pour leur migration et collecte (Figure I-14). Leur construction plus compliquée que l'ESP à un seul étage conduit à des coûts de fabrication plus élevés. C'est la principale raison pour laquelle cette configuration a des dimensions réduites et est généralement dédié aux installations de conditionnement d'air, l'épuration de l'air ambiant, de fumées faiblement chargées, de brume ou de particules adhésives.

L'étage d'ionisation comporte des électrodes de décharge en forme de fil, tandis que l'étage de collecte est constitué d'une alternance de plaques, les unes sont portées à une haute tension et les autres sont reliées à la masse. La différence de potentiel appliquée peut être différente entre les deux étages. Ce type d'ESP ne dispose pas de système de battage par frappe car le risque de réentraînement des particules non chargées est très important [44]. La récupération de particules se fait souvent par lavage des électrodes.

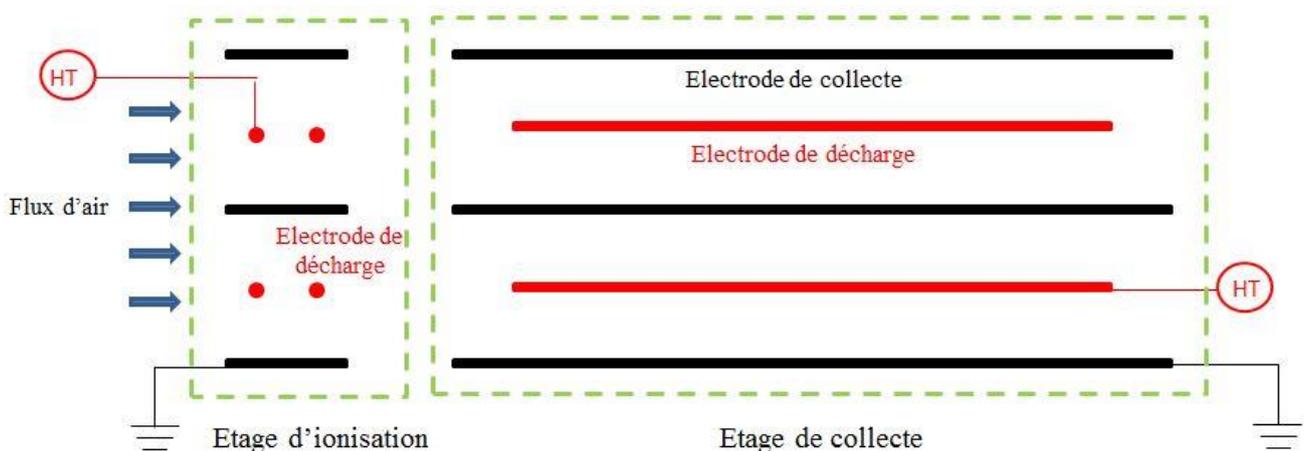


Figure I-14 : Schéma représentatif d'un ESP à double étage.

3.1.2. Ioniseurs d'air

3.1.2.1. Généralités

Une méthode alternative utilisant l'ionisation pour le traitement de l'air intérieur a été développée ces dernières années [45–50]. A la différence des électrofiltres, les ioniseurs chargent les particules mais ne les collectent pas. Leur avantage est de générer des quantités importantes d'ions tout en minimisant la formation de sous-produits indésirables, tel que l'ozone. La plupart des ioniseurs d'air commerciaux sont conçus pour générer des ions négatifs. Les concentrations en ions mesurées en présence d'un ioniseur sont de l'ordre de 10^5 à 10^6 ions.cm⁻³ [51] alors qu'habituellement dans l'air intérieur elle n'est que de 200 à 1500 ions.cm⁻³ [52]. Cette concentration diminue rapidement en s'éloignant de l'ioniseur. Grabarczyk [53] mesure une concentration de $1,8 \cdot 10^6$ et $3,6 \cdot 10^4$ ions.cm⁻³ à 15 cm et 1,5 m de l'ioniseur, respectivement.

Ces ions sont générés en continu par le champ électrostatique intense et atteignent rapidement une concentration constante via des réactions de recombinaison ion-ion et/ou ion-électron [51]. Leur mobilité électrique moyenne est généralement de 1 à 2 cm².V⁻¹.s⁻¹ [54] et la durée de vie est d'environ 100 s dans des conditions ambiantes et est influencée par différents paramètres physiques de l'air [48]. Leur composition chimique dépend principalement de la composition de l'air et surtout de la composition et de la concentration des espèces à l'état de traces [55]. Luts et Salm [56] ont montré que l'ion O₂⁻ représente environ 95% des espèces chargées négativement et qu'il est plus stable que les autres ions négatifs primaires, tels que O⁻ et OH⁻ [57]. Les ions secondaires tels que CO₃⁻, O₂⁻(H₂O) et OH⁻(H₂O) sont générés par des réactions entre les ions primaires et les composés de l'air [57,58]. Dans l'air humide, les réactions d'hydratation produisent des clusters complexes tel que O₂⁻(H₂O)_n [57]. De plus, Luts [59] et Skalny *et al.* [58] ont indiqué que les clusters O₂⁻(H₂O)_n et CO₃⁻(H₂O)_n sont prédominants dans l'air humide à l'état stable.

Les ions négatifs sont émis dans l'air ambiant et s'attachent aux particules chargeant certaines d'entre elles. Ce processus favorise l'agglomération des particules chargées avec les particules neutres grâce à la force image. Cette force prenant naissance en l'absence de tout champ extérieur autre que le champ électrique de la particule chargée provoque une force d'attraction sur une très faible portée. L'agglomération favorise alors la sédimentation des particules [60]. Par ailleurs, les particules chargées ont une plus grande mobilité que les particules neutres et sont transportées et déposées plus efficacement sur les surfaces proches à cause des charges d'image [61].

Différentes études ont démontré la capacité des ioniseurs à réduire la concentration en particules fines dans des environnements intérieurs [45–47,53,60–62]. Grabarczyk [53] a mesuré une réduction de deux ordres de grandeur de la concentration des particules de diamètre 0,3-2,5 µm après 2 heures dans une chambre non ventilée de 50 m³. Lee *et al.* [45] ont testé des ioniseurs dans une chambre de 24,3 m³ et ont trouvé que l'efficacité de collecte est de 97% pour les particules de 0,1 µm et 95% pour celles de 1 µm après 30 minutes. Grinshpun *et al.* [60] ont testé plusieurs ioniseurs dans une chambre de 2,6 m³ et ont constaté que l'unité la plus performante présente une efficacité de collecte de 90% en 5-6 minutes et de 100% en 10-12 minutes pour les particules de diamètre 0,3-3 µm.

3.1.2.2. Classification des ioniseurs d'air

Parmi plusieurs méthodes d'ionisation de l'air, la décharge couronne est particulièrement efficace pour générer une concentration d'ions élevée [63]. Une configuration largement utilisée est basée sur la mise en œuvre d'aiguilles. Le courant électrique appliqué aux aiguilles émettrices peut être alternatif, continu pulsé ou continu permanent [64].

En courant alternatif, la haute tension est appliquée aux aiguilles émettrices à la fréquence de 50 ou 60 Hz. L'ioniseur produit donc à la fois des ions positifs et négatifs à partir des mêmes aiguilles émettrices. L'efficacité d'ionisation est faible car les aiguilles ne restent au-dessus de la tension d'amorçage d'ionisation pour chaque polarité qu'un petit pourcentage du temps.

Les ioniseurs à courant continu pulsé utilisent des alimentations séparées pour générer des tensions positives et négatives et généralement chaque alimentation possède ses propres aiguilles émettrices dédiées. L'alimentation alterne entre positive et négative, mais généralement à une fréquence inférieure à celle des ioniseurs à courant alternatif. De cette manière, la recombinaison ionique est réduite et la performance de la production d'ions est augmentée.

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

3.2. Principe de la collecte des particules

3.2.1. Charge des particules

Dans l'électrofiltre ou l'ioniseur, les particules se chargent en collectant les ions gazeux. De nombreuses études ont montré que cette collection est principalement attribuée à deux mécanismes : la charge par champ et la charge par diffusion. Les deux mécanismes de charge interviennent ensemble et leur importance relative est déterminée principalement par la dimension de la particule. Pour les particules supérieures à environ 1 μm , la charge par champ est prépondérante, alors que la charge par diffusion est majoritaire pour les particules ayant une taille de l'ordre du libre parcours moyen des ions dans le gaz (particule de diamètre inférieur à 0,1 μm) [65]. Leur importance relative dépend également de la tension et de l'intensité : une tension élevée favorise la charge par champ alors qu'une intensité élevée favorise la charge par diffusion [66,67].

Le mécanisme de **charge par champ** est dû à la distorsion du champ électrique autour d'une particule non chargée placée dans ce champ. Les lignes de champ convergent alors sur la surface de la particule, de sorte, qu'en présence d'un courant ionique, les ions suivent les lignes du champ et se fixent sur la particule. Au fur et à mesure que le nombre de charges fixées augmente la distorsion diminue. Quand le champ électrique de la particule égalise le champ extérieur, la particule atteint sa charge de saturation.

Le mécanisme de **charge par diffusion** est dû aux collisions aléatoires entre les particules et les ions animés d'un mouvement brownien. L'agitation thermique confère aux ions suffisamment d'énergie pour vaincre la force de répulsion de Coulomb ce qui conduit à l'adhérence des ions sur la particule. Ce mécanisme est donc indépendant du champ électrique. Au fur et à mesure de la charge de la particule, la force de répulsion augmente et la probabilité qu'un nouvel ion s'attache diminue.

Pour les particules dont le diamètre est compris entre 0,1 et 1 μm , la charge se fait conjointement par champ et par diffusion : c'est la **charge mixte**. Cependant les mécanismes de charge interagissent et se perturbent.

De nombreux chercheurs ont développé des modèles pour décrire la charge de saturation et la cinétique de charge par champ [68], par diffusion [69] et par charge mixte [70,71]. Ces modèles qui concernent des particules sphériques, sont présentés dans l'Annexe III. Nous retiendrons le modèle de Cochet citée par Böttner [72] qui permet de décrire la charge des particules en tenant compte de l'apport des deux mécanismes. Elle présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre par rapport aux théories de charges des particules qu'il est possible de trouver dans la littérature, tout en offrant une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux pour des particules dont le diamètre est supérieur à 0,3 μm pour lesquelles la charge par champ est prépondérante.

$$Q_{p,sc} = \pi \cdot \epsilon_0 \cdot E \cdot d_p^2 \left[(1 + Kn)^2 + \frac{2}{1+Kn} \cdot \frac{\epsilon_{rp}-1}{\epsilon_{rp}+2} \right] \quad (\text{Equation I-12})$$

où ϵ_{rp} est la permittivité relative de la particule, E est le champ électrique ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$), d_p est le diamètre de particule (m) et Kn est le nombre de Knudsen.

La charge finale acquise par une particule n'est pas forcément égale à la charge de saturation. Elle dépend de son diamètre, du champ électrique appliqué, de la mobilité des ions, de la constante diélectrique des particules, et également du temps de présence de la particule au sein du champ électrique.

3.2.2. Dynamique des particules

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

3.2.2.1. Forces agissant sur les particules

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

– **Force de traînée**

L'expression de la force de traînée F_t est :

$$F_t = \frac{1}{2} \rho_g S_p C_d (u_g - u_p)^2 \quad (\text{Equation I-13})$$

où u_g et u_p sont les vitesses du gaz et de la particule ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), respectivement, S_p est le maître couple de la particule (m^2), ρ_p est la masse volumique des particules ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), C_d est le coefficient de traînée, qui peut être exprimé comme une fonction du nombre de Reynolds particulaire Re_p :

$$C_d = a_1 + \frac{a_2}{Re_p} + \frac{a_3}{Re_p^2} \quad (\text{Equation I-14})$$

où a_1 , a_2 et a_3 sont des constantes donnés par [73] et le nombre de Reynolds particulaire Re_p est défini par :

$$Re_p = \frac{\rho_g d_p |u_g - u_p|}{\mu} \quad (\text{Equation I-15})$$

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

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

$$C_d = \frac{24}{Re_p} \quad (\text{Equation I-16})$$

La force de traînée peut alors être simplifiée par :

$$F_t = 3\pi\mu d_p (u_g - u_p) \quad (\text{Equation I-17})$$

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

$$F_t = \frac{3\pi\mu d_p}{C_c} (u_g - u_p) \quad (\text{Equation I-18})$$

Une expression classiquement utilisée du coefficient de Cunningham est :

$$C_c = 1 + Kn[1,257 + 0,4 \exp\left(-\frac{1,1}{Kn}\right)] \quad (\text{Equation I-19})$$

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

$$Kn = \frac{2\lambda}{d_p} \quad (\text{Equation I-20})$$

avec le libre parcours moyen égal à 65 nm dans de l'air CNTP :

$$\lambda = \frac{\mu}{0,499P \sqrt{\frac{8M_{\text{air}}}{\pi RT}}} \quad (\text{Equation I-21})$$

où P est la pression atmosphérique (Pa), M_{air} est la masse molaire d'air ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), T est la température (K) et R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

– **Force de Coulomb**

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

$$F_c = Q_p E \quad (\text{Equation I-22})$$

3.2.2.2. Equation de mouvement des particules

La méthode Lagrangienne, classiquement utilisée pour décrire les phénomènes liés à l'électrostatique [74], consiste à décrire la trajectoire d'une particule en mouvement dans la phase continue en intégrant l'équilibre des forces agissant sur la particule. Lors de la simulation de la trajectoire, la dispersion turbulente des particules due à la turbulence de l'écoulement est également prise en compte, de sorte que la vitesse du gaz utilisée dans la force de traînée devient la somme de la vitesse du gaz moyenne et de la fluctuation turbulente.

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

$$m_p \frac{d\vec{u}_p}{dt} = \vec{F}_t + \vec{F}_c \quad (\text{Equation I-23})$$

$$m_p \frac{du_p}{dt} = Q_p E - \frac{3\pi\mu d_p}{C_c} (u_g - u_p) \quad (\text{Equation I-24})$$

La vitesse de migration de la particule évolue donc au cours du temps (charge des particules) et dans l'espace (modification du champ électrique local). Bai *et al.* [75], puis Kim *et al.* [76] expriment la vitesse de migration des particules proche de l'électrode collectrice en fonction du champ électrique (E) en égalant la force de Coulomb à la force de traînée :

$$u_p = \frac{Q_p E C_c}{3\pi\mu d_p} \quad (\text{Equation I-25})$$

La Figure I-15 reporte la vitesse de migration des particules à la charge maximale (la théorie de la charge de Cochet) en fonction du diamètre pour trois valeurs de l'intensité du champ électrique. La forme de cette courbe permet d'expliquer le minimum d'efficacité observé dans un électrofiltre classique pour les particules dont le diamètre est compris entre 0,1 et 1 μm .

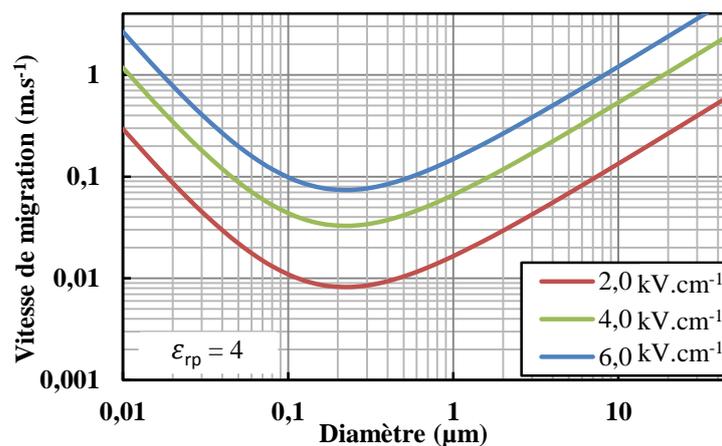


Figure I-15 : Evolution de la vitesse de migration des particules en fonction de leur diamètre.

3.2.3. Adhésion et réentraînement des particules

3.2.3.1. Adhésion des particules

Les particules adhèrent aux surfaces solides par des forces d'adhésion dues à l'interaction entre les particules et la surface. Ce phénomène peut être attribué aux forces de Van der Waals et aux forces électrostatiques (force image en particulier) [77].

Les variables considérées comme pertinentes qui influencent l'adhésion des particules aux surfaces solides sont nombreuses : les caractéristiques intrinsèques des particules, des surfaces, la durée de contact et les conditions environnementales (humidité et température) [77].

La force d'adhésion totale diminue approximativement linéairement en fonction du diamètre de la particule. Pour une particule de 1 μm de diamètre, la force d'adhésion est environ 10^6 fois plus importante que la force de gravité [78]. Par ailleurs, un soufflage vigoureux de l'électrode de collecte ne déloge qu'une partie des particules. Bien que ces observations soient courantes, les aspects quantitatifs de l'adhésion des particules à des surfaces solides ne sont pas bien définis et le mécanisme d'adhésion n'est pas encore bien compris. Il n'existe, à ce jour, pratiquement aucun modèle physique d'adhésion décrivant la force d'adhésion. Les difficultés proviennent du fait que la force d'adhésion est une combinaison de forces physiques et chimiques, et de contraintes mécaniques, tout autour de cette interface d'adhérence [78].

3.2.3.2. Réentraînement des particules

Lorsque la force de cisaillement qui provient de la dynamique du fluide, est supérieure à celle d'adhésion, les particules déposées vont se décoller. C'est le phénomène de réentraînement des particules. Il est un résultat net d'une compétition entre la force d'adhésion et la force de portance. Le réentraînement des particules pourrait être causé par les grandes fluctuations de la vitesse de l'écoulement et notamment par les effets de la turbulence. Par ailleurs, une diminution de la résistivité des particules ($< 5.10^4 \Omega.\text{cm}$) causée par un changement de température ou d'humidité du gaz, peut également provoquer un réentraînement des particules. Ce phénomène de réentraînement peut diminuer significativement l'efficacité de collecte et doit donc être limité au maximum, par exemple, par un nettoyage périodique des électrodes de collecte.

Un certain nombre de modèles théoriques ont été développés ces dernières années afin d'expliquer les phénomènes de réentraînement et estimer dans quelle mesure les particules touchant une surface seront relarguées lorsqu'elles sont placées dans un flux en mouvement. Ils sont généralement basés sur le concept de la turbulence et explicitent l'équilibre des forces d'adhésion et de la force hydrodynamique. Theerachaisupakij *et al.* [79] ont analysé le mécanisme de réentraînement d'un petit agrégat adhérent à la paroi, en tenant compte des moments des forces. Adhiwidjaja *et al.* [80] ont présenté un modèle basé sur l'équilibre des moments et étudié l'effet de la rugosité de la paroi sur le réentraînement. Malgré tout, l'analyse de l'équilibre des forces permet de donner des ordres de grandeur de tailles critiques de particules pouvant être fixées sur une paroi [79]. D'après Boichot [74], trois modes de réentraînement sont constatés : l'envol, le roulage et le glissement des particules. L'envol des particules est généralement attribué au fait que la force de portance est supérieure à la force d'adhésion, tandis que le roulage est dû au moment d'entraînement, qui dépasse le moment d'adhésion. Pour le glissement des particules, une fois que la force de traînée est supérieure à la

différence de la force d'adhésion et la force de portance multipliée par le coefficient de friction statique, il se produit.

3.3. Efficacité de collecte : modèles globaux

Deutsch a proposé en 1922, la première méthode de dimensionnement des électrofiltres. Ce modèle suppose que les particules sont chargées instantanément à leur charge de saturation ; le champ électrique et donc la vitesse de migration d'une particule sont constants et le coefficient de dispersion radial des particules est infini [75]. Ces hypothèses de simplification font abstraction des phénomènes électrostatiques (la structure et le fonctionnement de la décharge couronne), la dynamique du fluide et la cinétique de charge des particules. Ce modèle est malgré tout largement utilisé et donne de bonnes estimations de l'efficacité de filtration sur des géométries variées.

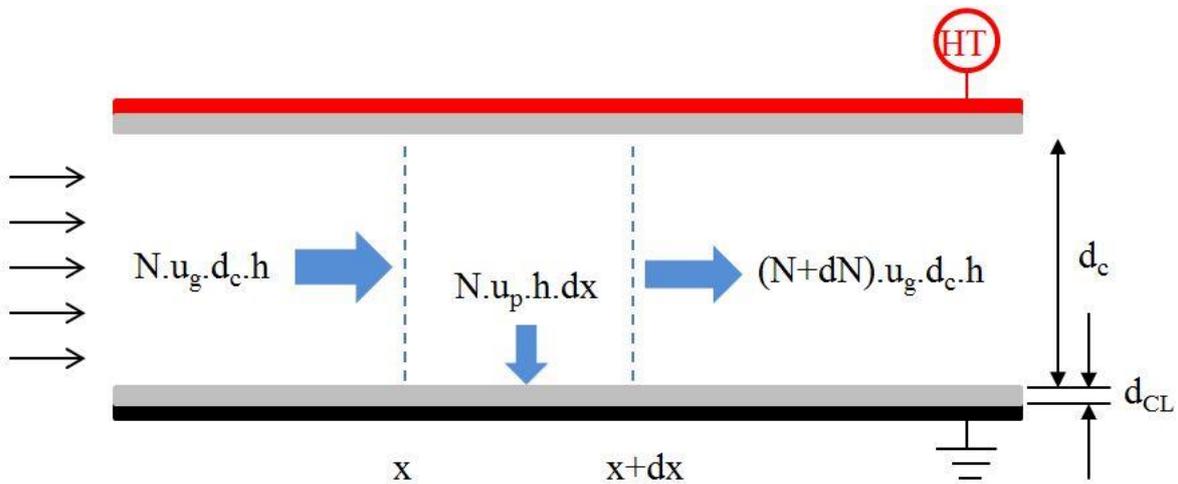


Figure I-16 : Modèle de Deutsch-Anderson dans le cas d'une géométrie plaque-plaque.

Dans le cas d'une géométrie fil-cylindre ou fil-plaque, Deutsch distingue deux zones (Figure I-16). La 1^{ère} zone est le cœur de l'électrofiltre où l'écoulement est suffisamment turbulent pour supposer que la vitesse du fluide est uniforme. Ainsi, la concentration des particules dans cette zone est considérée uniforme dans toute section transversale et la particule n'est piégée que lorsqu'elle entre dans la couche limite. La 2^{ème} zone est la couche limite laminaire d'épaisseur d_{CL} près des parois où la diffusivité turbulente est nulle. La vitesse de migration est supposée constante dans cette zone et les particules y entrant sont toutes collectées.

En considérant deux sections transversales situées à une distance dx l'une de l'autre dans la direction de l'écoulement du gaz, le bilan en particules sur l'élément de volume $dV = d_c \cdot h \cdot dx$ s'exprime :

$$N \cdot u_g \cdot d_c \cdot h = (N + dN) u_g \cdot d_c \cdot h + N \cdot u_p \cdot h \cdot dx \quad (\text{Equation I-26})$$

avec N la concentration des particules en nombre (part.m^{-3}), h la largeur de la plaque (m). En intégrant sur toute la longueur de l'électrofiltre L_e pour des particules de diamètre d_p ayant une vitesse de migration $u_p(d_p)$, la concentration en sortie est :

$$N_s(d_p) = N_e(d_p) \exp\left[-\frac{u_p(d_p)L_e}{u_g d_c}\right] \quad (\text{Equation I-27})$$

et donc l'efficacité de collecte (formule de Deutsch-Anderson) :

$$\eta_D(d_p) = 1 - \exp\left[-\frac{u_p(d_p)L_e}{u_g d_c}\right] = 1 - \exp\left[-\frac{u_p(d_p)S}{Q}\right] \quad (\text{Equation I-28})$$

Dans le cas d'une géométrie fil-plaque :

$$S = L_e \cdot h \cdot n \quad (\text{Equation I-29})$$

$$Q = u_g \cdot d_c \cdot h \quad (\text{Equation I-30})$$

où S est la surface totale des plaques de collecte (m^2), n est le nombre des plaques de collecte et Q est le débit de gaz ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$).

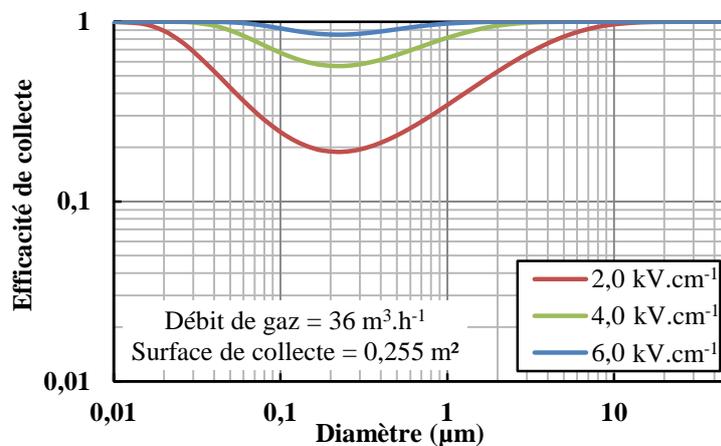


Figure I-17 : Efficacité de collecte des particules pour différentes valeurs du champ électrique.

Ce modèle d'efficacité globale de Deutsch-Anderson est très simplificateur. Il fait l'hypothèse que la charge des particules est instantanée et que la charge de saturation est atteinte. De plus, le champ électrique est supposé constant. Cela signifie que la vitesse de migration des particules (pour une taille donnée) est constante partout dans l'électrofiltre. Par ailleurs, le modèle ne tient pas compte des phénomènes hydrodynamiques prenant naissance dans les géométries réelles, tels que le réentraînement et la charge d'espace des particules, la turbulence non homogène du fluide, etc. Malgré tout, ce modèle est beaucoup utilisé pour le dimensionnement d'un électrofiltre dans le cas de géométries simples.

De nombreux auteurs ont proposé et testé des équations dérivées de celle de Deutsch-Anderson. Huang *et al.* [43] rassemblent ces modèles dans leur revue bibliographique parue en 2015. Dans ces études, différentes pistes sont explorées pour modéliser un phénomène ignoré dans le modèle initial de Deutsch-Anderson : la répartition granulométrique de l'aérosol (type log-normale), la charge partielle des particules inférieure à 10 nm [81], la non-uniformité de la répartition de la concentration, le réentraînement des particules, le profil des vitesses d'air non-uniforme et la diffusion turbulente, etc.

4. Dégradation des COV par plasma non-thermique

4.1. Chimie du plasma non-thermique dans l'air

4.1.1. Réactions primaires et secondaires

Dans le plasma, on distingue généralement les réactions primaires des réactions secondaires telles que représentées par Van Durme [82] sur la Figure I-18.

La formation des espèces réactives (ex : atomes, radicaux, espèces excitées) est due aux impacts électroniques directs ayant lieu dans les avalanches électroniques. Lors de ces collisions, les électrons cèdent une partie de leur énergie cinétique et engendrent des processus de dissociation, d'ionisation, d'excitation, d'attachement électronique des molécules : ce sont les réactions primaires (Tableau I-3). Dans l'air, les collisions ont lieu principalement avec les molécules de dioxygène et de diazote. En présence de vapeur d'eau, la collision peut également mener à la dissociation de la molécule d'eau et générer des radicaux hydroxyles. Ainsi, le plasma est un milieu riche en espèces réactives telles que les électrons d'énergie élevée, les ions, les fragments moléculaires, les atomes à état excité ou métastable.

Tableau I-3 : Collisions électroniques principales dans l'air humide.

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

Les réactions dites secondaires mettent en jeu une espèce instable issue des réactions électroniques primaires et les molécules du gaz. Ces réactions de recombinaison ou radicalaires conduisent à la formation d'espèces secondaires telles que des ions, des radicaux et des métastables, ainsi que des espèces à longue durée de vie telles qu'O₃, NO_x, HNO₃, HNO₂ et H₂O₂. Ces différents processus secondaires interviennent à des échelles de temps allant de la nanoseconde à la milliseconde, donc très supérieures aux réactions primaires comme illustré sur la Figure I-18.

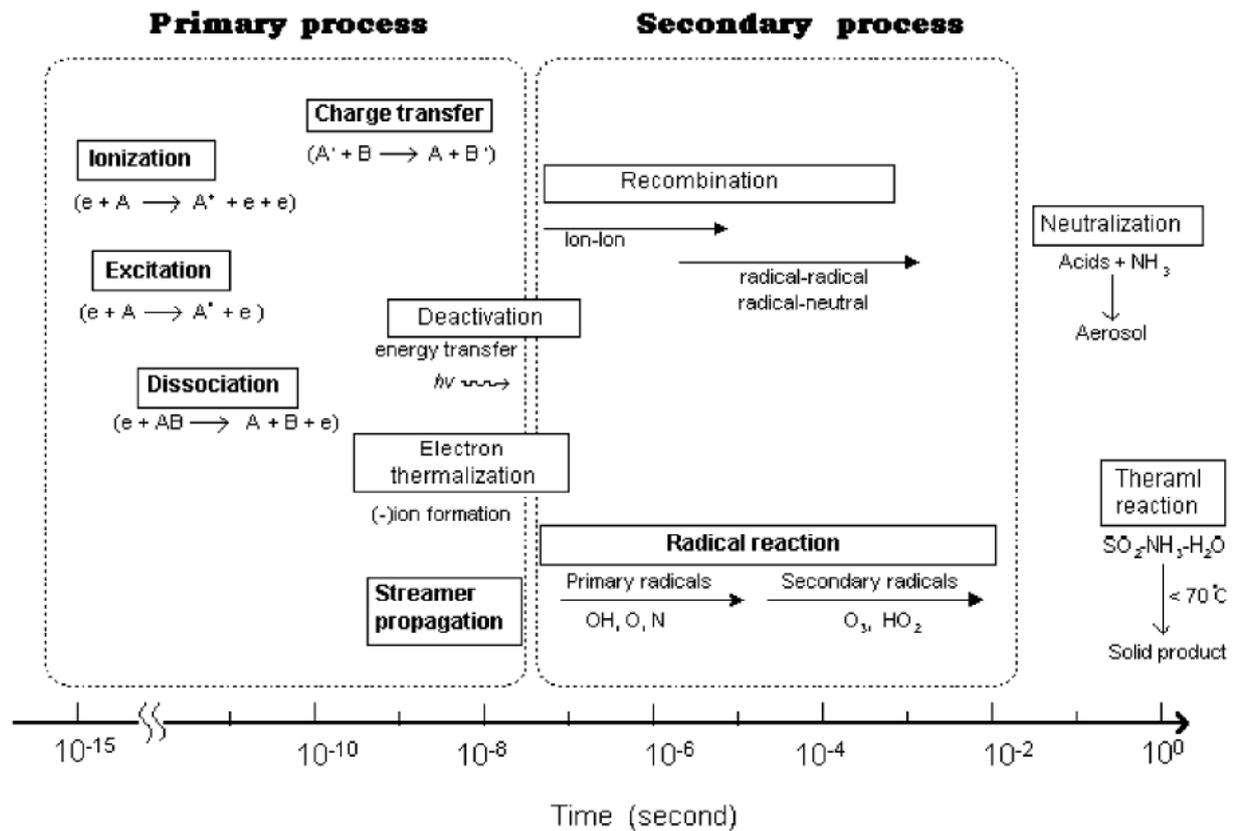


Figure I-18 : Echelle de temps des processus élémentaires dans un plasma [82].

4.1.2. Formation de l'ozone

Tableau I-4 : Réactions majoritaires de formation et de destruction de l'ozone dans l'air sec en tension positive [83].

Equation de réaction	Contribution relative (%)	Temps caractéristique (ms)	
Formation de l'atome d'oxygène			
$N_2^* + O_2 \rightarrow N_2 + 2O$	62	7.10^{-5}	[R15]
$O_2^* + O_2 \rightarrow O_3 + O$	17	0,04	[R16]
$N + O_2 \rightarrow NO + O$	12	2	[R17]
$e + O_2 \rightarrow O + O + e$	7	7.10^{-8}	[R1]
$N + NO \rightarrow N_2 + O$	1	3	[R18]
$N_2^* + O_2 \rightarrow N_2O + O$	1	0,003	[R19]
Formation de l'ozone			
$O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$	66	0,02	[R20]
$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	19	0,06	[R21]
$O_2^* + O_2 \rightarrow O_3 + O$	15	0,04	[R22]
Destruction de l'ozone			
$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	93	300	[R23]
$O + O_3 \rightarrow 2O_2$	5	800	[R24]
$e + O_3 \rightarrow O + O_2 + e$	2	4.10^{-4}	[R25]

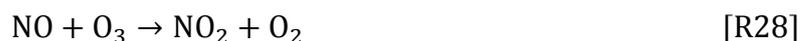
Un des sous-produits générés par le plasma qu'il convient de quantifier est l'ozone. Les principales réactions de formation de l'ozone dans l'air sec en tension positive sont résumées par Chen et Davidson [83] (Tableau I-4). Le point de départ de la formation de l'ozone est l'atome d'oxygène. Cet atome est formé par différentes réactions mettant en jeu le dioxygène et le diazote. Habituellement, les molécules excitées sont des espèces de courte durée de vie, de l'ordre de 10^{-8} secondes. Seules celles de haute énergie et d'une durée de vie relativement longue contribuent significativement à la formation de l'ozone, comme les molécules de diazote et de dioxygène à l'état excité (N_2^* et O_2^*), qui sont générées par la collision inélastiques avec les électrons énergétiques ([R9] et [R10]). Elles réagissent rapidement avec les molécules de dioxygène et forment de l'ozone [83,84].

Les réactions [R15] et [R16] qui impliquent des molécules excitées contribuent à la formation de l'ozone à hauteur de 80% en tension positive et 90% en tension négative.

Les études théoriques de Chen et Davidson [83,84] ont montré que la polarité de la décharge, la densité de courant, la taille d'électrode, la température de gaz et l'humidité relative influent sur la production de l'ozone.

4.1.3. Formation des oxydes d'azote

Les oxydes d'azote de longue durée de vie comme le monoxyde et le dioxyde d'azote sont aussi des sous-produits gênants formés dans le plasma suite à la dissociation ([R2]), l'ionisation ([R7]) et l'excitation ([R10]) de diazote. Les processus principaux responsables de leur formation sont [85,86] :



Une fois le NO formé, il est oxydé, totalement ou en partie, en NO_2 par les différentes espèces fortement oxydantes présentes dans le plasma comme l'ozone et l'atome d'oxygène. En outre, des produits intermédiaires tels que le pentaoxyde de diazote (N_2O_5) et le protoxyde d'azote (N_2O) sont également détectés [85]. En présence de vapeur d'eau, l'acide nitrique est formé à partir de l'oxydation du NO_2 par le radical hydroxyle lors d'une réaction à trois corps :



4.2. Dégradation des COV dans l'air intérieur

La grande majorité des études concernant la dégradation des COV par le plasma ont été menées à des concentrations en COV très élevées, généralement au-delà de 100 ppmv, avec des densités d'énergie supérieures à 100 J.L^{-1} [86–91]. La réactivité du plasma a été très peu étudiée à faible

concentration ; de l'ordre de quelques centaines de ppbv voire des dizaines de ppbv, qui sont des concentrations représentatives des COV dans l'air intérieur [12,92]. De ce fait, afin d'atteindre une maturité suffisante pour être employés communément dans le traitement de l'air intérieur, les procédés à plasma froid nécessitent encore des études menées dans des conditions représentatives de l'air intérieur.

4.2.1. Processus de dégradation des COV dans un plasma

Le plasma d'air humide contient donc un grand nombre d'espèces très réactives qui sont responsables de la dégradation des COV. Généralement, ces réactions sont classées selon quatre voies, à savoir, l'impact électronique direct, la réaction avec des radicaux et des molécules gazeuses telle que l'ozone et la collision ionique.

4.2.1.1. Impact électronique direct

L'impact électronique direct est une des voies réactionnelles responsable de la réaction initiale de dégradation des COV [93]. Par exemple, la collision du toluène avec les électrons d'énergie élevée conduit à la création de composés intermédiaires tels que les radicaux phényles et benzyles [94]. L'énergie moyenne des électrons énergétiques varie généralement de 1 à 10 eV [88] alors que l'énergie des liaisons dans les molécules organiques est généralement inférieure à 5,5 eV. Les molécules organiques peuvent donc être dégradées par les électrons énergétiques dans un plasma.

4.2.1.2. Réaction avec des radicaux actifs

Les radicaux O sont un oxydant extrêmement fort. Selon de nombreux auteurs, ils jouent le rôle le plus important pour la décomposition de la plupart des COV [95,96]. Les radicaux $O(^3P)$ et $O(^1D)$ à l'état fondamental et métastable, respectivement, sont formés par la dissociation de dioxygène, principalement par l'impact électronique dissociatif, selon la réaction [R1]. Ils peuvent aussi provenir de l'ionisation de dioxygène par collision avec les électrons et/ou attachement électronique (réactions [R6] et [R13]).

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



Par ailleurs, les impacts des radicaux métastable $O(^1D)$ et de diazote à état excité N_2^* sur les molécules d'eau sont des voies importantes pour la formation des radicaux hydroxyles [97] :



En outre, Les radicaux $N(^4S)$ et $N(^2D)$ à l'état fondamental et métastable, respectivement, sont aussi des radicaux très actifs et peuvent réagir avec certains COV, tels que CH_2Cl_2 et C_2HCl_3 en raison de leur grande quantité créée dans le plasma [98]. Ils sont issus de la dissociation par l'impact

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

4.2.1.3. Réaction avec des molécules gazeuses

L'ozone, en tant qu'un sous-produit indésirable généré par le plasma, est connu comme un oxydant très fort et capable de détruire des liaisons hydrocarbonées insaturées. Il est donc très réactif pour la dégradation de ce type de COV. Par ailleurs, l'oxygène moléculaire est aussi un oxydant important pour l'oxydation de certains COV.

4.2.1.4. Collision ionique

D'autres espèces réactives telles les ions moléculaires O_2^+ et N_2^+ , qui sont respectivement formés par l'impact électronique d'ionisation des molécules O_2 (réaction [R4]) et N_2 (réaction [R5]), jouent un rôle également significatif à la dégradation des COV. Dans certains cas, les O_2^+ pourraient former des radicaux hydroxyles OH lors de la collision avec les COV [99]. Pour le traitement de certains COV, la contribution des ions N_2^+ est la plus importante. Selon l'étude de Penetrante *et al.* [98], l'impact par les ions N_2^+ est la méthode la plus efficace pour la dégradation de CH_2Cl_2 .

4.2.2. Résultats expérimentaux pour la dégradation des COV par le plasma

La performance du plasma pour décomposer des polluants de l'air intérieur a fait l'objet de quelques études ; nous ne faisons référence ici qu'à des études entreprises à des concentrations inférieures à 200 ppmv. Les composés étudiés sont des hydrocarbures aromatiques tels que le toluène, le xylène ou le benzène [100], des hydrocarbures aliphatiques tel que l'acétylène [101], des phénols tel que le p-chlorophénol [102], des aldéhydes tels que l'acétaldéhyde [103] et le formaldéhyde [104], etc. Ces travaux sont réalisés soit avec une décharge couronne (positive ou négative) soit avec une décharge à barrière diélectrique.

Fan *et al.* [105] ont utilisé une décharge couronne en tension positive pour dégrader de faible concentration en formaldéhyde ($2,2 \pm 0,1$ ppmv). Ils ont montré que le formaldéhyde peut être éliminé non seulement par des espèces réactives à courte durée de vie dans le plasma, mais aussi par des espèces à longue durée de vie dans le réacteur en aval de plasma. Pour une densité d'énergie de 20 J.L^{-1} , l'efficacité de dégradation du formaldéhyde est de 36% dans le plasma et de 29% dans le réacteur en aval de plasma. Considérant que les espèces instables générées par le plasma, telles que les électrons énergétiques et certains radicaux en phase gazeuse, ne peuvent pas atteindre le réacteur en aval de plasma en raison de leur courte durée de vie de plusieurs millisecondes [106], la dégradation du formaldéhyde dans ce réacteur peut uniquement être attribuée aux espèces relativement stables et/ou métastables (par exemple N_2 à l'état métastable). En fait, il a été rapporté que le N_2 à l'état métastable peut être plus important que les électrons en raison de leur durée de vie plus longue pour la dégradation du formaldéhyde par le plasma [107]. Zhu *et al.* [104] ont dégradé le formaldéhyde (57,7 ppmv) par le plasma généré par une DBD. Les auteurs ont obtenu une efficacité de dégradation du formaldéhyde vers 40% et 72% pour une densité d'énergie de 400 et 650 J.L^{-1} .

Fan *et al.* [100] ont utilisé un plasma de type DBD pour l'élimination du benzène, du toluène et du p-xylène (mélange BTX) à faible concentration (1,5, 1,4 et 1,2 ppmv, respectivement). En augmentant la densité d'énergie de 10 à 300 J.L^{-1} , la conversion du benzène, du toluène et du p-xylène

augmente de 2, 19 et 49% à 65, 90 et 98%, respectivement. Fan *et al.* [108] ont aussi étudié l'influence de l'humidité sur la décomposition du mélange BTX à faible concentration (470 ppbv de benzène, 810 ppbv de toluène et 730 ppbv de p-xylène) par le même plasma. Ils en concluent que la présence de vapeur d'eau a deux effets antagonistes. D'un côté, les molécules d'eau se dissocient partiellement pour former des espèces réactives, telles que les radicaux OH, qui ont un rôle majeur dans l'oxydation des COV [33,109]. D'un autre côté, l'eau influence négativement la dégradation des COV en raison de ses caractéristiques électronégatives car les processus d'attachement limitent la densité d'électrons dans le système et entraîne une réduction de la production d'espèces réactives [33,110].

	Type de plasma	[toluène] (ppmv)	Q (L.mn ⁻¹)	HR (%)
1	[111] DBD	100	1	55
2	[86] DBD	106	0,45	20
3a	[88] DBD	50	0,1	40
3b	[88] DBD	50	0,1	80
4	[112] DBD	110	1	nr
5	[90] DBD	50	0,2	70
6	[113] DBD	100-500	0,5	nr
7	[108] CD+	0,81*	6	30, 50, 80
8	[100] CD+	1,40**	6	25
9	[114] CD+	90	1	nr
10a	[87] CD+	70	250	nr
10b	[87] CD+	200	250	nr
10c	[87] CD-	5	250	nr
10d	[87] CD-	70	250	nr
11a	[115] CD+	500	4,5	0
11b	[115] CD-	500	4,5	0
11c	[115] CD pulsé	500	4,5	0
12a	[33] CD+	0,5	10	0
12b	[33] CD+	0,5	10	26
12c	[33] CD+	0,5	10	50
13a	[92] CD-	0,008-0,5	< 2 to 70	
13b	[92] CD+	0,008-0,07		50

* : mélange : toluène (0,81 ppmv + benzène (0,47 ppmv + p-xylène (0,73 ppmv)
 ** : mélange : toluène (1,40 ppmv + benzène (1,50 ppmv) + p-xylène (1,20 ppmv)
 DBD: décharge à barrière diélectrique
 CD+, CD-: décharge couronne en polarité positive et négative

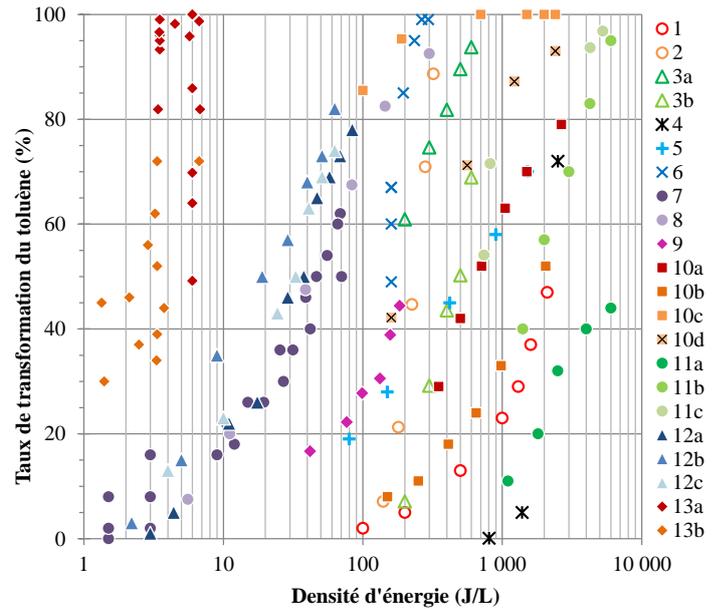


Figure I-19 : Etude bibliographique de la dégradation du toluène dans un plasma froid : conditions opératoires des essais et taux de transformation du toluène en fonction de l'énergie spécifique dissipée [92].

Byeon *et al.* [111] ont réalisé la dégradation du toluène (100 ppmv) par une DBD. La conversion du toluène est de 2% pour une densité d'énergie de 100 J.L⁻¹ et atteint 46% vers 2000 J.L⁻¹. Par ailleurs, le débit de gaz affecte l'efficacité de dégradation du toluène, ce qui a conduit à une diminution d'efficacité de 50 à 30% lorsque le débit de gaz croît de 1 à 5 L.min⁻¹ tout en gardant la tension appliquée constante à 8,5 kV. Mista *et al.* [87] ont étudié le comportement de la décomposition du toluène en fonction de sa concentration initiale de 5, 70 et 200 ppmv en utilisant une décharge couronne. Pour 400 J.L⁻¹, l'efficacité est de 15% à 200 ppmv et de 98% à 5 ppmv. Il est bien connu que la conversion diminue à mesure que la concentration en entrée des COV ou le débit de gaz augmente. La conversion dépend également de la polarité de la décharge. Pour une concentration en toluène de 70 ppmv, l'efficacité d'élimination en tension négative est de 65% alors qu'elle n'est que de 43% en positive avec la même densité d'énergie de 500 J.L⁻¹. Cela signifie que la décharge négative est plus efficace pour produire les espèces réactives que la décharge positive. Le comportement d'une décharge couronne en tension positive pour dégrader de faible concentration en toluène (500 ppbv) avec une faible densité d'énergie a été exploré par Van Durme *et al.* [17]. Dans

des conditions sèches, la conversion du toluène augmente de 1 à 26% lorsque la densité d'énergie croît de 3 à 17,5 J.L⁻¹. L'influence de l'humidité pour cette étude est aussi importante. La conversion du toluène augmente à 50% en augmentant l'humidité relative à 27% avec une densité d'énergie de 19 J.L⁻¹.

Ondarts *et al.* [92] ont regroupé le taux de transformation du toluène obtenu par différents auteurs en fonction de la densité d'énergie mise en œuvre (Figure I-19). Cette revue bibliographique concerne uniquement le toluène à des concentrations modérées (< 500 ppmv) dégradé avec un plasma de type DBD ou décharge couronne (DC). Cette figure révèle une très grande disparité des résultats qui provient des conditions opératoires (concentration initiale en toluène, plasma mis en œuvre, humidité relative, etc.). L'analyse de cette figure met en avant l'importance majeure de la concentration en toluène. En effet, les études aboutissant à un taux de transformation élevé avec une faible énergie sont réalisées avec des concentrations en entrée très faibles (< 1 ppmv). Pour des conditions identiques, la décharge négative permet d'atteindre systématiquement des taux de transformation plus élevés. Aucune étude n'ayant comparé les efficacités de la DBD et de la DC, il est difficile de se prononcer avec certitude. Mais au vu de la figure, aucune différence flagrante n'apparaît.

4.3. Couplage du plasma et de la catalyse hétérogène

L'utilisation du plasma non-thermique pour la dégradation des COV dans le traitement de l'air intérieur est prometteuse. Cependant, l'élimination des sous-produits formés à savoir l'ozone et les oxydes d'azote est obligatoire avant le rejet dans l'air intérieur. Au début des années 2000, les procédés plasma et les catalyseurs ont été couplés afin de proposer des nouveaux procédés plus efficaces et moins énergivores. Ces études ont montré que l'utilisation du catalyseur permet de dégrader l'ozone et les NO_x mais également d'augmenter l'efficacité de dégradation des COV [109,116,117]. De cette manière, le couplage de plasma-catalyseur combine les avantages du plasma (simplicité de mise en œuvre, grande réactivité) et de la catalyse (grande sélectivité) [17]. Cette méthode pourrait garantir en sortie du procédé de couplage des concentrations en polluants acceptables. La compréhension des mécanismes d'interaction et des effets synergétiques entre le plasma et le catalyseur représente un défi important.

4.3.1. Choix du catalyseur

Les catalyseurs se distinguent en fonction de leur phase active. Les plus couramment utilisés pour l'oxydation des COV, de l'ozone et des NO_x sont les catalyseurs à base de métaux nobles principalement le platine (Pt) et le palladium (Pd) ou à base d'oxyde de métaux de transition tels que Mn, Co, Cu, Fe, Ni et Ag [118]. Les catalyseurs à base de métaux nobles se caractérisent par une bonne stabilité et une activité élevée à des températures ambiantes [119]. Cependant, leur coût élevé, leur sensibilité à l'empoisonnement et la possible formation de composés toxiques lors de l'oxydation de certaines COV (ex : composés chlorés) ont nécessité la recherche de catalyseurs alternatifs. Ces dernières années, beaucoup d'efforts de recherche ont été déployés pour concevoir des nouveaux catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition qui viendront en remplacement des métaux nobles car moins coûteux et plus résistants à l'empoisonnement [120].

La phase active est généralement déposée sur un support inorganique inerte de grande surface spécifique, tels que Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, zéolithe, etc. [121]. Parmi les différentes alumines, la

γ -Al₂O₃ présente la plus grande surface spécifique et est la plus poreuse. De plus, sa grande résistance à l'érosion permet une plus longue durée de vie du catalyseur [122].

4.3.1.1. Catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition

Les différentes études montrent que les oxydes de manganèse, de cobalt et de nickel sont les métaux de transition ayant les meilleures performances de décomposition de l'ozone. Cependant, selon les auteurs et donc les conditions expérimentales le classement de ces trois catalyseurs n'est pas le même. L'activité catalytique diminue avec le temps pour atteindre une valeur constante qui est l'efficacité d'élimination de l'ozone. Selon Dhandapani et Oyama [118], le MnO₂ est le plus efficace avec un taux de conversion de 42% suivi par le Co₃O₄ (39%), le NiO (35%) et le Fe₂O₃ (24%) dans leurs conditions expérimentales. Ceci est confirmé par Guo *et al.* [88] qui ont démontré que le MnO_x présente la meilleure performance suivi par le CoO_x. A contrario, Long *et al.* [123] ont obtenu une meilleure efficacité d'élimination de l'ozone avec le NiO qu'avec le MnO₂.

Par ailleurs, l'étude de Heisig *et al.* [121] a montré que des combinaisons entre différents oxydes métalliques sont efficaces pour améliorer la stabilité physique et l'activité du catalyseur. Par exemple, les combinaisons Co₃O₄-Fe₂O₃, Co₃O₄-MnO₂, MnO₂-NiO et Fe₂O₃-NiO présentent un taux de conversion de l'ozone compris entre 75 et 80% ; le catalyseur MnO₂-Fe₂O₃ présente une activité plus élevée (87%) ; par contre, le couple Co₃O₄-NiO est moins actif, avec un taux de conversion de 54% uniquement. Un bon choix pour la combinaison des différents oxydes de métaux est donc très important pour améliorer l'efficacité du catalyseur.

En ce qui concerne les oxydes d'azote, les catalyseurs d'oxydes métalliques semblent également très efficaces en présence d'ozone [88,124]. Guo *et al* [88] ont montré que l'efficacité d'élimination des oxydes d'azote est supérieure avec le CuO, suivi par le CoO_x et le MnO_x. Parmi tous les catalyseurs testés, le MnO_x a la meilleure activité catalytique pour décomposer l'ozone, mais la concentration de sortie en NO_x est la plus élevée. Ceci est probablement dû au fait que la décomposition de l'ozone génère des radicaux O, qui peuvent se combiner avec des atomes d'azote et former des NO_x [88]. De plus, Lin *et al.* [125] ont étudié l'oxydation catalytique des NO_x par l'ozone sur le catalyseur MnO_x/Al₂O₃. Les auteurs ont constaté que la concentration de NO₂ est réduite de 600 à 100 ppmv avec une concentration d'ozone en sortie inférieure à 20 ppmv.

4.3.1.2. Catalyseurs à surface modifiée

L'alumine est de nature hydrophile en raison de la présence de groupes hydroxyles sur sa surface [126]. Les molécules d'eau peuvent donc occuper les sites actifs du catalyseur et rentrer en compétition avec les molécules de polluants réduisant son activité catalytique. Cependant, certaines études montrent que la présence d'une petite quantité de vapeur d'eau peut améliorer les performances du catalyseur. Einaga et Futamura [127] ont rapporté qu'une humidité de 0,7% peut supprimer la désactivation de catalyseur MnO_x/ γ -Al₂O₃ lors de l'oxydation du benzène, en favorisant l'oxydation des sous-produits organiques à la surface du catalyseur.

La surface de l'alumine peut être rendue plus hydrophobe en introduisant des groupes ou des chaînes de polymères hydrophobes [128,129]. Les composés avec un groupe réactif tel que le méthoxy, l'éthoxy ou le chlore actif sont utilisés [130,131]. Les organosilanes (méthylsilanes, alkylsilanes linéaires, silanes aromatiques et perfluoroalkylsilanes) sont les plus utilisés [128].

Parmi eux, les alkylsilanes linéaires tels que les trichloro(alkyl)silanes (TCAS) sont beaucoup moins onéreux et peuvent créer une surface hydrophobe mécaniquement et thermiquement stable [128]. En fait, les TCAS possèdent trois parties principales : un groupe organo-fonctionnel, un groupe de chaîne carbonée et des groupes hydrolysables, qui peuvent être hydrolysés et condensés en oligomères au cours du processus de modification. Finalement, des liaisons covalentes stables sont créées entre les groupes hydrolysables de l'agent modifiant et les groupes hydroxyles sur le substrat [128].

Esmailrad *et al.* [128] ont utilisé un TCAS comme agent modifiant de la surface de l'alliage d'aluminium. Les auteurs ont constaté que les propriétés hydrophobes de la surface augmentent en utilisant une liaison plus longue et une plus grande quantité de TCAS. Cependant, cela conduit probablement à un effet d'encombrement stérique plus important, ce qui peut empêcher l'accès des molécules gazeuses à la surface du catalyseur et leur contact avec les composants actifs. Par conséquent, un compromis entre la propriété hydrophobe et la performance de décomposition du catalyseur doit être trouvé.

4.3.2. Principe du couplage de plasma-catalyseur

Tableau I-5 : Différence d'efficacité de dégradation du toluène entre IPC et PPC.

Configuration	Catalyseur	Densité d'énergie (J.L ⁻¹)	Efficacité de dégradation sans catalyseur (%)	Efficacité de dégradation avec catalyseur (%)	Référence
IPC	MnO _x	180	< 50	> 80	[132]
IPC	Mn ₂ O ₃	700	< 40	> 70	[91]
IPC	MnO _x	160	NP	> 75	[113]
IPC	CuO _x -MnO _x	15	< 30	> 75	[17]
IPC	MnO _x	180	< 20	> 50	[86]
PPC	Mn ₂ O ₃	700	< 40	> 80	[91]
PPC	CuO _x -MnO _x	15	< 30	> 80	[17]
PPC	MnO _x	2,7	< 45	> 70	[16]
PPC	PtO _x	142	< 50	> 90	[133]
PPC	MnO ₂	NP	< 40	> 80	[134]

NP : non précisée

Selon l'emplacement du catalyseur, on distingue deux configurations : le système à une seule étape où le catalyseur se situe dans la zone du plasma appelé IPC (*in-plasma catalysis*) et le système à deux étapes pour lequel le catalyseur est placé après le plasma, appelé PPC (*post-plasma catalysis*) [135,136].

Le Tableau I-5 reporte l'efficacité de dégradation du toluène pour des procédés IPC et PPC. Nous constatons que pour les deux configurations, l'efficacité de dégradation du toluène est toujours significativement supérieure à celle du plasma mis en œuvre seul. L'utilisation du catalyseur permet d'augmenter de façon très significative le taux d'abattement du toluène. Par ailleurs, il semble que la mise en œuvre du couplage sous forme de PPC ait une meilleure performance par rapport à IPC. Cependant, les résultats ne sont pas directement comparables car les conditions opératoires (ex : la densité d'énergie, les catalyseurs, etc.) sont différentes.

4.3.2.1. Catalyseur dans le plasma

Les catalyseurs peuvent être introduits dans le plasma sous la forme de pellets, de mousse, de monolithe en nid d'abeilles ou d'un revêtement sur l'électrode [136]. Le catalyseur peut occuper partiellement ou complètement la zone de plasma. L'avantage principal de cette configuration est l'utilisation d'un seul réacteur mais son inconvénient est la difficulté à introduire le catalyseur dans le plasma, en particulier lorsque le plasma est généré par une décharge couronne.

Dans cette configuration, l'amélioration de la performance du système est délicate à comprendre, en raison de l'existence simultanée du plasma et du catalyseur, qui interagissent l'un avec l'autre. Fondamentalement, la présence du catalyseur peut améliorer les caractéristiques et le comportement du plasma [137]. Les espèces réactives produites par le plasma (OH, O, radicaux, métastables, etc.) peuvent être transportées et participer à la décomposition des COV adsorbés sur la surface du catalyseur, ce qui conduit à abaisser la température de réaction par rapport à la catalyse hétérogène classique. De plus, l'adsorption des COV par le catalyseur augmente leur temps de rétention et leur concentration dans la zone de plasma. Ceci pourrait améliorer l'efficacité de l'élimination et la sélectivité simultanément en raison de la probabilité de collision plus élevée entre les molécules de COV et les espèces réactives [138].

Des études récentes ont montré que l'introduction des catalyseurs à l'intérieur du plasma conduit à une modification considérable de la morphologie et des propriétés chimiques de la surface du catalyseur [137]. Guo *et al.* [88] ont trouvé que pour les catalyseurs métalliques, la décharge peut réduire la taille de particules métalliques, ce qui augmente la dispersion et la réactivité des composants actifs sur la surface du catalyseur. Ces auteurs ont aussi noté que l'état d'oxydation des oxydes métalliques peut être modifié lors de l'exposition à une décharge : passage du Mn_3O_4 au Mn_2O_3 par exemple. En conséquence, des particules métalliques actives seraient générées, ce qui conduit à une amélioration de la réactivité du catalyseur. Par ailleurs, Roland *et al.* [116] ont montré que la surface du catalyseur peut être utilisée pour créer des nouvelles espèces réactives. En fait, les auteurs ont trouvé la présence d'atomes d'oxygène de longue durée de vie sur la surface du catalyseur, sous la forme Al-O ou Al-O-O, qui pourraient être formés par un réarrangement des atomes d'oxygène adsorbés sur la surface du support Al_2O_3 . En 2003, Ogata *et al.* [139] ont confirmé l'impact positif sur la surface des pores du catalyseur et l'activation catalytique possible sous l'exposition au plasma, en raison de la diffusion d'électrons d'énergie élevée et d'espèces réactives à l'intérieur de la structure poreuse du catalyseur.

Par ailleurs, la présence du catalyseur peut modifier les caractéristiques de la décharge suite à la courte distance des points de contact entre le catalyseur et les électrodes [137]. L'énergie du plasma a alors tendance à être consommée par les réactions de dissociation et d'ionisation, qui favorisent les processus de dissociation de dioxygène et de formation des radicaux oxydants. Roland *et al.* [140], ainsi que Holzer *et al.* [141] ont montré que la présence des pellets de haute permittivité comme la pérovskite (ex : $BaTiO_3$) peut modifier la distribution d'énergie des électrons, augmenter le champ électrique local et réduire la tension de claquage du gaz. D'après Liang *et al.* [94,142], lorsque la tension externe est appliquée, le catalyseur $BaTiO_3$ est polarisé et un champ électrique intense est formé autour de chaque point de contact, ce qui entraîne des décharges partielles et forme des décharges microscopiques. De cette manière, le réacteur est rempli par des électrons d'énergie élevée. Ogata *et al.* [143] ont montré que le catalyseur $BaTiO_3/Al_2O_3$ en modifiant les caractéristiques de la décharge favorise également la dégradation des COV.

En conséquence, dans cette configuration le catalyseur agit sur les propriétés de la décharge et inversement, le plasma modifie l'activité du catalyseur.

4.3.2.2. Catalyseur après le plasma

Dans cette configuration, la majorité des espèces réactives générées par le plasma ont disparu avant d'atteindre le catalyseur en raison de leur forte réactivité et de leur courte durée de vie. Seules les espèces à longue durée de vie telles que l'ozone et les NO_x pourront interagir avec le catalyseur [136]. Le catalyseur, quant à lui, n'agit pas sur la décharge. Le rôle du catalyseur est de décomposer les COV et les sous-produits présents en sortie du plasma. Par ailleurs, un atome d'oxygène étant une espèce chimiquement plus réactive que l'ozone [144], la décomposition de l'ozone sur le catalyseur peut être favorable à la destruction des COV. De ce fait, la décomposition de l'ozone sur la surface du catalyseur joue un rôle crucial pour améliorer la performance du PPC, qui, dans ce cas, peut éliminer les COV et l'ozone simultanément.

Certaines études mettent en évidence des effets synergétiques pouvant avoir lieu dans le PPC. D'après ces études, l'efficacité d'élimination des polluants par le PPC est toujours supérieure à celle obtenue par le plasma seul ou le catalyseur seul. Einaga *et al.* [145] ont utilisé le MnO₂ comme catalyseur pour éliminer du benzène (106 ppmv) à température ambiante en sortie d'un plasma. Sans catalyseur, le plasma arrive à un taux d'abattement du benzène de 16% avec une forte génération d'ozone de 398 ppmv. L'utilisation du catalyseur en post-traitement permet d'atteindre un taux d'abattement du benzène de 64% et une élimination totale de l'ozone. Huang *et al.* [91] ont observé le même phénomène avec du toluène, ainsi que Fan *et al.* [105] pour le formaldéhyde.

Par ailleurs, l'humidité a un fort impact sur la performance du PPC. Van Durme *et al.* [122] ont trouvé un effet négatif de la présence de vapeur d'eau sur l'élimination du toluène. Les auteurs ont observé un taux d'abattement du toluène supérieur à 90% dans l'air sec et de 39% avec une humidité relative de 74%. Dans ce cas, la vapeur d'eau empêche l'adsorption du toluène et de l'ozone sur le catalyseur en raison de l'adsorption compétitive des molécules d'eau. La présence de la vapeur d'eau inhibe donc considérablement les processus de décomposition de l'ozone et d'oxydation du toluène par le catalyseur. Néanmoins, avec 74% HR, l'efficacité de dégradation du toluène est encore deux fois supérieure à celle mesurée en absence de catalyseur.

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

5. Conclusion

Ce chapitre a mis en évidence l'enjeu que représente la qualité de l'air des espaces clos et la complexité du problème du fait du nombre et de la diversité très importants de polluants (COV, COSV, particules inertes, bioaérosols...) présents en faible concentration.

Cette première partie bibliographique révèle l'intérêt que peuvent avoir les décharges électriques (décharge couronne ou décharge à barrière diélectrique) tant pour la collecte des particules que pour l'oxydation des COV.

- Collecte de particules : les particules sont chargées électriquement par l'ionisation de l'air en présence de la décharge couronne et puis collectées grâce à la force de Coulomb due au champ électrique créé dans l'espace inter-électrodes. Les électrofiltres ont de bonnes efficacités de collecte de particules avec des énergies mises en œuvre peu importantes. Ils présentent un minimum d'efficacité pour les particules dont le diamètre est compris entre 0,1 et 1 μm environ du fait du mécanisme de la charge mixte.
- Dégradation des COV : grâce aux nombreuses espèces hautement réactives générées par le plasma, telles les électrons énergétiques et les radicaux (ex : O, OH), la décharge couronne présente des grandes potentialités pour la dégradation des COV. Cependant, comme le plasma se produit dans l'air, la formation de l'ozone et des oxydes d'azote, qui sont considérés comme des sous-produits toxiques, est inévitable. Cela conduit à des restrictions significatives pour l'application pratique du plasma dans le traitement de l'air intérieur. De ce fait, le couplage de plasma-catalyseur semble être une solution prometteuse et innovante pour retenir les sous-produits et dégrader d'avantage les COV. Le choix d'un catalyseur approprié devient donc un indicateur important pour la performance du procédé. Par ailleurs, la compréhension des mécanismes d'interaction et des effets synergétiques entre le plasma et le catalyseur représente un défi scientifique.

CHAPITRE II. DEGRADATION DU TOLUENE PAR COUPLAGE D'UNE DECHARGE COURONNE ET D'UN CATALYSEUR

1. Introduction

L'étude bibliographique a démontré la nécessité de réduire en sortie de la décharge couronne les concentrations en ozone et NO_x , considérés comme des sous-produits toxiques, avant introduction de l'air dans l'espace clos. A cet effet, une étape de catalyse hétérogène est disposée en aval du plasma. Il convient donc d'optimiser cette étape afin de concevoir un procédé permettant d'atteindre des concentrations en ozone et en NO_x les plus faibles possibles tout en minimisant la concentration en COV. Les concentrations cibles à atteindre en sortie du procédé de traitement doivent permettre de garantir dans la pièce des concentrations inférieures à celles prescrites par l'OMS à savoir 50 ppbv pendant une période de 8 heures pour l'ozone et 20 ppbv en moyenne sur une heure pour le NO_2 [6].

Ce chapitre débute par la description du dispositif expérimental et des techniques analytiques. L'abattement dans le plasma d'un composé modèle, le toluène, est ensuite étudié afin de déterminer les conditions opératoires permettant de l'oxyder au mieux tout en minimisant les concentrations en ozone et oxydes d'azote. L'étude de l'étape de catalyse est ensuite présentée. Différents catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition ont été préparés et testés pour l'élimination de l'ozone et des NO_x . Enfin, le procédé couplé plasma-catalyse est étudié.

2. Dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation

2.1. Installation expérimentale

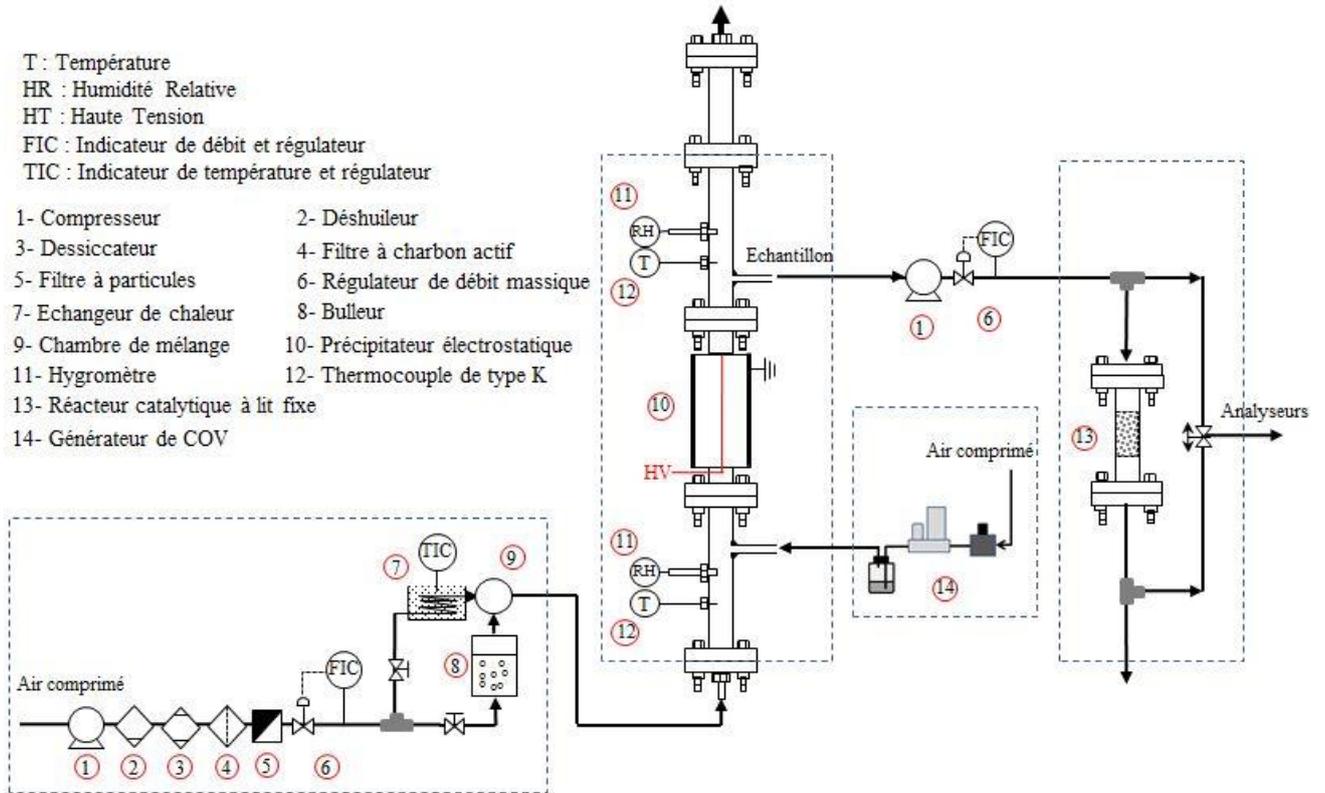


Figure II-1 : Schéma de l'installation expérimentale.

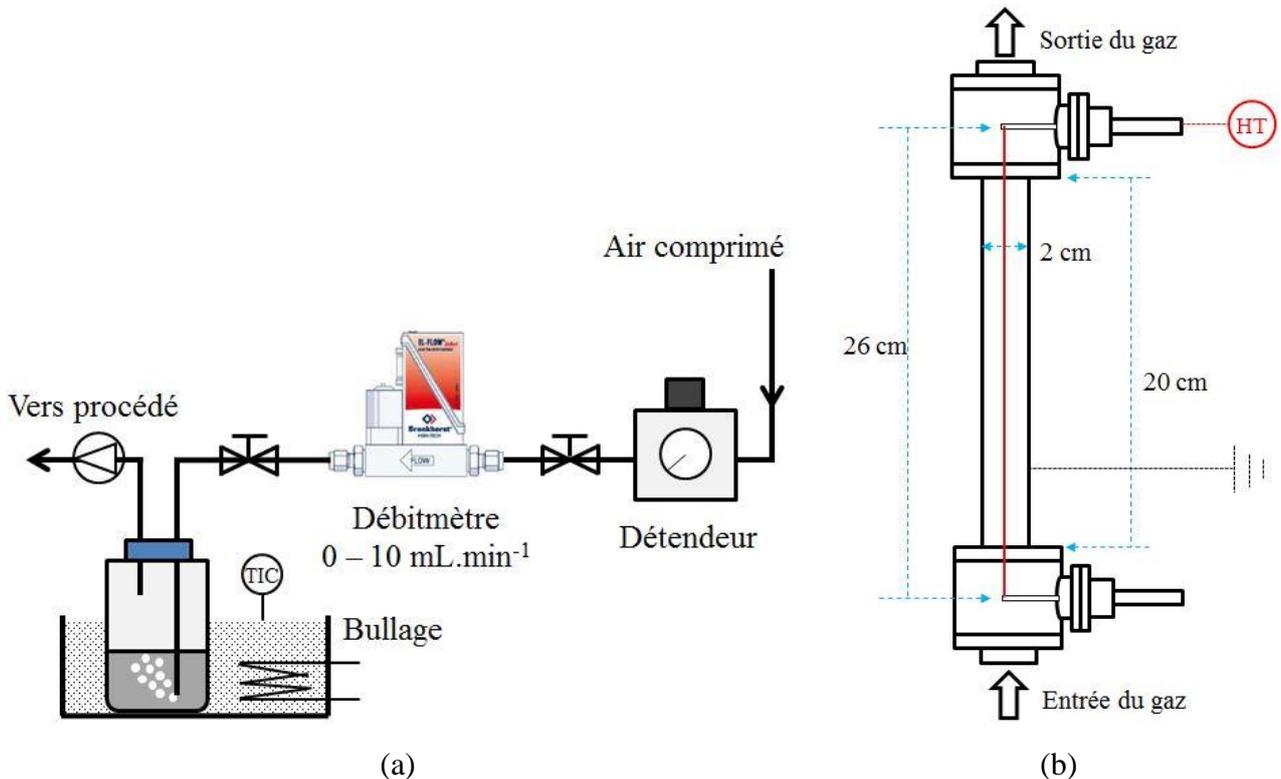


Figure II-2 : (a) Système de génération d'air chargé en COV et (b) électrofiltre fil-cylindre.

Le schéma de l'installation expérimentale est représenté sur la Figure II-1. Le banc d'essais se compose de quatre parties : la génération de l'air propre, la génération du toluène, l'électrofiltre et le réacteur catalytique à lit fixe (RCF).

Les expériences ont été menées en mode continu. L'air comprimé est utilisé comme gaz porteur et son débit est contrôlé par un régulateur de débit massique (GFC67, Aalborg, USA). L'air est épuré et séché en passant successivement à travers un séparateur d'huile, une cartouche dessiccante, un filtre à charbon actif et un filtre à particules. Une partie du flux d'air est ensuite humidifiée et saturée par bullage dans une colonne d'eau à température contrôlée. L'air sec et l'air humide sont mélangés dans une chambre de mélange afin d'obtenir l'humidité désirée.

Afin d'obtenir une concentration en toluène de l'ordre de la ppbv qui soit stable dans le temps, un système de génération a été conçu et développé (Figure II-2(a)). Ce système est composé d'un détendeur, d'un régulateur de débit massique gaz (Bronkhorst, France) avec une gamme de débit de 0 à 10 mL.min⁻¹ et d'une colonne à bullage placée dans un bain thermostaté à circulation (Polystat 5 N°86613, Bioblock Scientific), qui est maintenu à 25°C. Le toluène est présent en phase liquide dans la colonne ; le ciel gazeux étant à saturation, sa concentration en toluène est calculée grâce à l'équation d'Antoine [146]. Un flux d'air propre entraîne le toluène en phase gazeuse vers l'électrofiltre. Le régulateur de débit massique est numérique et contrôlé par un système de contrôle (E-800, Bronkhorst, France).

L'électrofiltre (ESP) a une configuration fil-cylindre (Figure II-2(b)). Le cylindre externe en acier (20 mm de diamètre intérieur, 20 cm de longueur) est relié à la masse ; l'électrode de décharge est un fil en tungstène (0,125 mm de diamètre). Ce fil est alimenté en courant continu grâce à un générateur de haute tension en polarité positive (SR10-P-300, Technix, France) ou négative (SR10-N-300, Technix, France). La tension maximale est de 10 kV.

Tableau II-1 : Récapitulatif des gammes des paramètres opératoires.

Paramètres opératoires	Minimum	Maximum
Température (°C)	20	25
Hygrométrie (%)	< 2	70
Débit total (L.min ⁻¹)	50	270
Vitesse dans l'ESP (m.s ⁻¹)	2,65	14,3
Débit dans le RCF (L.min ⁻¹)	0	5
Vitesse dans le RCF (m.s ⁻¹)	0	0,18
Débit injection du toluène (mL.min ⁻¹)	1	10
Tension électrofiltre (kV)	0	10
Intensité électrofiltre (mA)	0	30

La température et l'humidité de l'air sont mesurées en continu en amont et en aval de l'ESP, en utilisant des thermocouples de type K et des hygromètres capacitifs (TH300, Kimo, France) reliés à une unité d'acquisition de données.

En sortie de l'ESP, l'air entre dans le réacteur catalytique. Afin de maintenir un débit de l'ordre de 5 L.min⁻¹ (la vitesse correspondante est de 0,18 m.s⁻¹) dans le réacteur catalytique seule une fraction du débit est envoyée sur le catalyseur grâce à une pompe et un régulateur de débit massique

(GFC17, Aalborg, USA). Ce dernier est contenu dans une colonne cylindrique en polyméthacrylate de méthyle (PMMA) avec un diamètre interne de 24 mm. Une vanne trois voies permet de prélever des échantillons en entrée ou en sortie du RCF.

Les valeurs des paramètres opératoires sont reportées dans le Tableau II-1.

2.2. Instrumentation analytique pour la phase gazeuse

2.2.1. Analyse en continu : O₃, NO_x et COVT

La concentration en O₃ est mesurée en continu par absorption UV grâce à l'analyseur APOA-370 (Horiba, Japan). La gamme de concentration est de 0 à 1 ppmv, le seuil de détection de 0,5 ppbv et la précision de mesure de $\pm 1,0\%$ de la pleine échelle. Pour les concentrations supérieures à 1 ppmv, un système de dilution a dû être mis en place. L'analyseur utilise le principe de modulation « *crossflow* » : le gaz d'échantillon et le gaz de référence sont alimentés en alternance dans la cellule de mesure. Le gaz de référence est issu de la prise d'échantillon puis chauffé afin de détruire l'ozone présent dans ce dernier ; cette méthode permet de réduire l'influence des interférents ainsi que la sensibilité de l'appareil à l'humidité. Pour la mesure de concentrations supérieures à 1 ppmv, l'échantillon est dilué avant analyse.

La concentration en NO_x (NO et NO₂) est mesurée en continu par chimiluminescence grâce à l'analyseur APNA-370 (Horiba, Japan). La gamme de concentration est de 0 à 1 ppmv avec une précision de mesure de $\pm 1,0\%$ de la pleine échelle ; le seuil de détection est de 0,5 ppbv. Les NO_x sont quantifiés en utilisant également le principe de modulation « *crossflow* ».

La concentration en COVT (absence de séparation des composés) est mesurée grâce à un détecteur à ionisation de flamme (FID) (Series 9000, Baseline-Mocon, USA) pour une gamme de concentration de 0 à 200 ppmv, dont le seuil de détection est en théorie de 10 ppbv avec une précision de mesure de $\pm 1,0\%$ de la pleine échelle. En pratique le seuil de détection est aux alentours de 150 ppbv. L'analyseur échantillonne une petite quantité de gaz qu'il conduit sur le détecteur FID. Les composés organiques ou hydrocarbonés sont alors ionisés générant une différence de signal. Ce signal est converti en concentration à l'aide d'un étalonnage réalisé avec du toluène avant chaque campagne de mesures ; la concentration en COVT sera donc exprimée en équivalent toluène (« eq.tol »).

2.2.2. Concentration sur cartouches adsorbantes et analyse par GC-MS

Afin de quantifier le toluène et d'identifier les intermédiaires réactionnels, des analyses de la phase gazeuse ont été réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS). Les concentrations étant très faibles, les composés sont préalablement concentrés sur des cartouches adsorbantes (Air Toxics Tube, Camsco, USA) avant d'être désorbés et analysés. Les cartouches sont composées d'un mélange de 270 mg de Carbograph 1TD et de 140 mg de Carboseive S3. Le débit de prélèvement est de 1 L.min⁻¹, le temps de prélèvement est fixé à 30 minutes. Le GC-MS est équipé d'un thermodesorbeur (Turbo Matrix 300, PerkinElmer, USA), d'un chromatographe en phase gazeuse (Clarus 500, PerkinElmer, USA), d'un spectromètre de masse (Clarus 560S, PerkinElmer, USA) et d'une colonne capillaire (Optima 5MS Accent, Macherey-Nagel, Allemagne).

Afin de s'affranchir des incertitudes de l'appareil, nous avons choisi de réaliser nos quantifications via la méthode d'étalonnage interne. Un étalonnage interne se réalise en deux étapes. Le premier est le choix de l'étalon interne ; nous avons choisi le chlorobenzène pour ses propriétés physico-chimiques proches de celles du toluène. La seconde étape permet d'identifier le coefficient de proportionnalité entre l'aire d'un pic d'étalon et celui d'un pic de toluène. Pour réaliser la quantification d'un composé, il suffira alors de comparer les aires entre l'étalon interne rajouté sur la cartouche adsorbante et le composé à quantifier. La valeur de concentration obtenue sera en équivalent toluène car le coefficient de proportionnalité a été défini pour le toluène et non pour chaque composé pouvant être présent dans l'échantillon.

2.3. Préparation et caractérisation des catalyseurs

Suite à l'étude bibliographique, le choix s'est porté sur des catalyseurs à base de métaux de transition (Mn, Co, Ni). Le support est constitué de pellets d'oxyde d'aluminium ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) sous forme de cylindre d'environ 2,5 mm de diamètre et 4 mm de long (N°43832, Alfa Aesar, USA). Il s'agit d'une alumine de transition pouvant comporter un élément divalent et des lacunes en oxygène permettant l'existence de groupement OH. Sa formule réelle est donnée par Burtin [147], comme $\text{Al}_2\text{O}_{3-v/2}(\text{OH})_{v/2}$ où \square représente l'élément divalent et \diamond les lacunes d'oxygène. Dans le but de simplifier la notation, nous noterons cette alumine par $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les catalyseurs $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont réalisés par imprégnation sous vide. Par ailleurs, la surface du catalyseur est ensuite modifiée en utilisant différents agents modifiants de la famille des trichloro(alkyl)silanes (TCAS) (Figure II-3) afin d'augmenter leur hydrophobicité et améliorer leurs performances dans l'air humide ; différentes longueurs de chaîne carbonée et quantités d'agent modifiant sont testés. Le Tableau II-2 regroupe les précurseurs et les agents modifiants utilisés.

Tableau II-2 : Précurseurs et agents modifiants pour les catalyseurs.

		Référence Sigma-Aldrich, USA	
Précurseurs	Nitrate de manganèse (II) tétrahydraté	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	N°63547
	Nitrate de cobalt (II) hexahydraté	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	N°239267
	Nitrate de nickel (II) hexahydraté	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	N°72253
Agents modifiants	Trichloro(méthyl)silane	TCMS	N°M85301
	Trichloro(octyl)silane	TCOS	N°235725
	Trichloro(octadécyl)silane	TCODS	N°104817

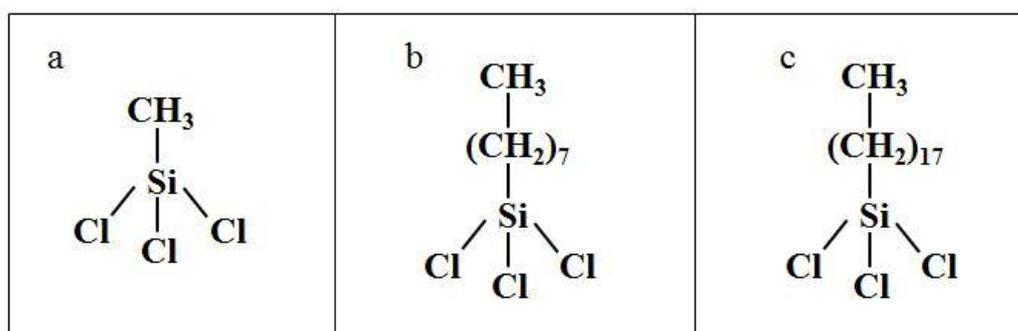


Figure II-3 : Formules moléculaires simplifiées de TCAS : (a) TCMS, (b) TCOS et (c) TCODS.

2.3.1. Méthode d'imprégnation sous vide



Figure II-4 : Photographie du montage pour la préparation des catalyseurs.

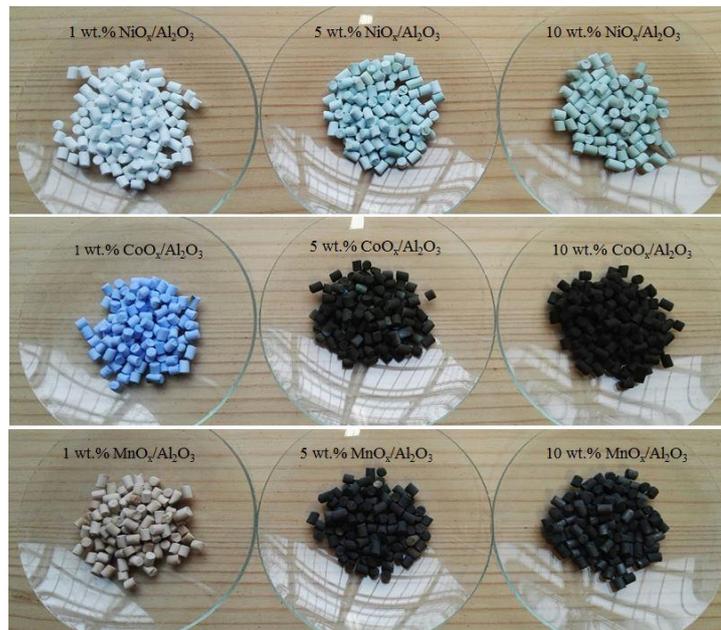


Figure II-5 : Catalyseurs obtenus avec différents pourcentages en poids d'élément précurseur.

Les catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition sont préparés par imprégnation sous vide. Le montage utilisé est illustré sur la Figure II-4. Les cylindres extrudés de γ - Al_2O_3 sont disposés dans un ballon bicols mis sous vide (10^{-2} mbar) grâce à une pompe à vide. La solution aqueuse de précurseur est alors introduite dans le ballon de façon à recouvrir l'alumine. Le mélange est ensuite séché à 80°C pendant 24 heures puis calciné dans un four à moufle. La température et le temps de calcination dépendent des propriétés chimiques de l'élément précurseur (Tableau II-3). Par exemple, le mélange de nitrate de manganèse et de γ - Al_2O_3 est calciné à 500°C pendant 6 heures pour former un mélange cristallin de MnO_x sur le catalyseur [121,123,148–150], qui est considéré comme ayant la meilleure activité catalytique pour la décomposition de l'ozone [118]. Les catalyseurs ainsi obtenus sont désignés $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Trois teneurs en précurseur sont testées pour chaque catalyseur : 1, 5 et 10 wt.%. Cette teneur est le rapport de la masse de l'élément métallique sur la masse final de catalyseur (support + élément métallique) (Figure II-5).

Tableau II-3 : Conditions de calcination pour les trois catalyseurs.

	$\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$
Température ($^\circ\text{C}$)	600	600	500
Temps (h)	5	4	6

2.3.2. Méthode de greffage chimique

Seul le catalyseur 5 wt.% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ a été modifié. Trois agents modifiants (TCMS, TCOS et TCODS) et quatre teneurs ($Q = 0,25, 0,5, 1$ et $2 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$) ont été testés.

Initialement, le catalyseur est lavé puis immergé dans de l'éthanol pendant 6 heures (Figure II-6(a), étape 1) et séché à l'étuve à 110°C pendant 2 heures. Il est ensuite imprégné dans une solution d'hexane contenant l'agent modifiant à la concentration voulue pendant 24 heures à température ambiante (Figure II-6(a), étape 2) puis séché à 150°C pendant 2 heures dans une étuve. Des premiers tests réalisés avec ces catalyseurs ont montré une augmentation très importante de la concentration en COVT au passage du catalyseur. Ceci était dû à la désorption de l'éthanol et de l'hexane utilisés pour le processus de modification. De ce fait, une étape d'affinage a été ajoutée lors de la préparation de nos catalyseurs. Ils subissent, avant utilisation, un nettoyage thermique sous vapeur d'eau à 100°C et consécutivement sous air propre à 120°C afin d'enlever les composés organiques déposés.

Les catalyseurs MnO_x/Al_2O_3 modifiés en surface sont désignés comme suit : « M-agent modifiant-Q ». A titre d'exemple, le catalyseur MnO_x/Al_2O_3 modifié en surface par du trichloro(octyl)silane (TCOS) avec une teneur de $0,5 \text{ mmol.g}_{cat}^{-1}$ est noté M-TCOS0.5.

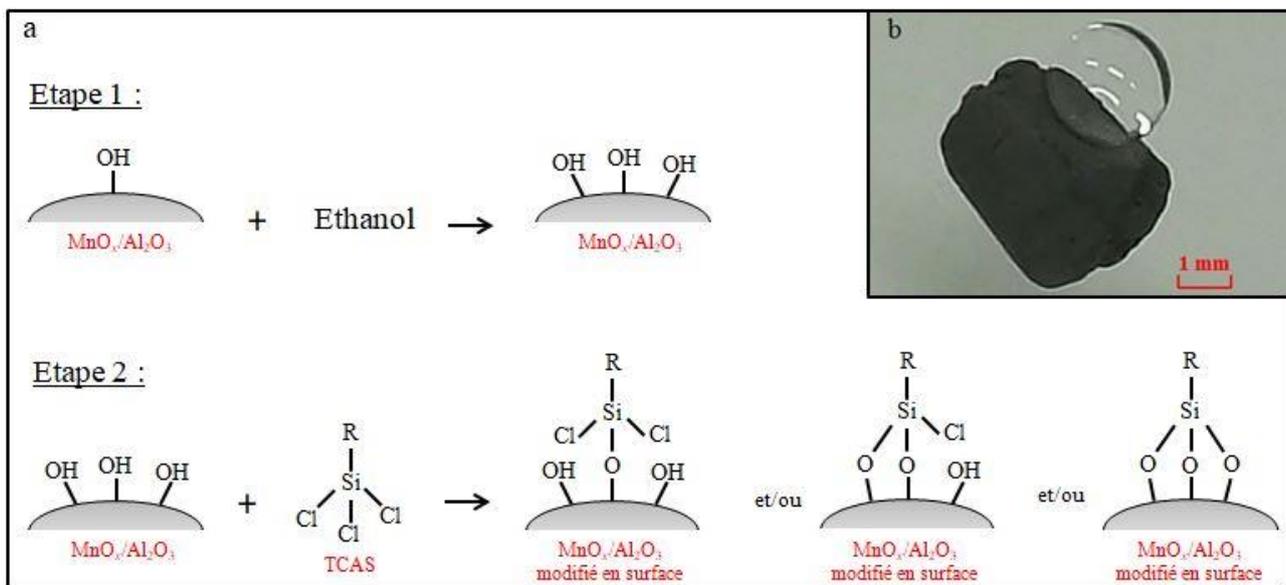


Figure II-6 : (a) Etapes du processus de greffage chimique et (b) photographie illustrant le caractère hydrophobe du catalyseur MnO_x/Al_2O_3 modifié en surface illustré par la forme d'une gouttelette d'eau.

2.3.3. Caractérisation des catalyseurs

2.3.3.1. Surface spécifique et distribution des tailles de pores

Afin de déterminer la surface spécifique BET (Brunauer, Emmett et Teller) et la distribution de la taille des pores par la méthode DFT (*Density Functional Theory*), une étape de dégazage du matériau doit être réalisée en amont. Elle consiste à placer l'échantillon (environ 0,2 g) durant 24 heures sous vide (environ $0,2 \mu\text{m Hg}$) à une température de 100°C afin de libérer la totalité des pores (évacuation de l'eau, solvant restant, etc.). La mesure de la surface spécifique des catalyseurs est déterminée suivant la méthode BET [151] ; les points utilisés pour le calcul des surfaces BET sont compris dans une plage de pression relative allant de 0,05 à 0,35 sur l'isotherme d'adsorption en N_2 à une température de -196°C.

La distribution de la taille des pores (méthode DFT) est obtenue dans les mêmes conditions (isotherme d'adsorption en N₂ à -196°C). Le modèle de calcul utilisé est un modèle développé par la société Micromeritics pour l'étude des pores cylindriques à la surface d'oxydes sous flux d'azote. Dans le cadre de nos analyses, le facteur de régulation optimum est de 0,316.

2.3.3.2. Isothermes d'adsorption de l'eau

Les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau des catalyseurs est déterminée selon la méthode normalisée ISO 12571 [152]. Avant le test, les échantillons sont séchés à l'étuve à 100°C jusqu'à atteindre une masse constante. Ils sont ensuite placés consécutivement dans sept environnements contrôlés ayant des humidités relatives d'environ 9%, 22%, 33%, 58%, 75%, 84% et 97%. Ces milieux sont réalisés grâce à sept solutions de sels saturés : respectivement KOH, CH₃CO₂K, MgCl₂, NaBr, NaCl, KCl et K₂SO₄ (Figure II-7). Lorsque la masse de l'échantillon est constante, on suppose qu'il est en équilibre avec l'environnement. La température est maintenue constante à 30°C tout au long du test. Les humidités sont mesurées à l'aide de capteurs hygrométriques (HygroPuce, Waranet Solutions, France) [153].

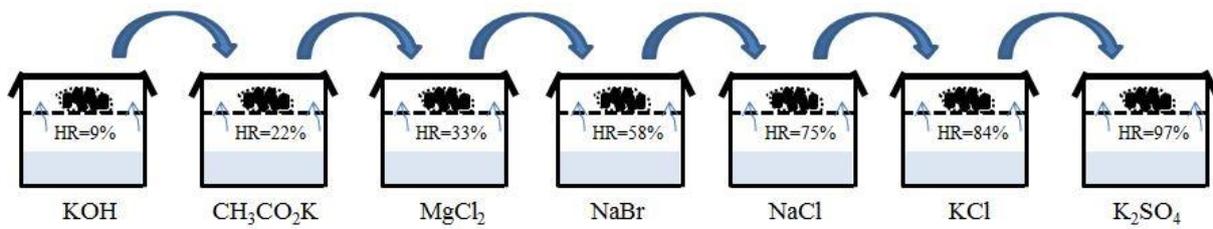


Figure II-7 : Schéma représentatif du système de sorption de vapeur d'eau.

2.3.3.3. Spectres infrarouges

Afin d'identifier les groupements présents à la surface des catalyseurs, leur caractérisation est réalisée par spectroscopie infrarouge. Les spectres sont obtenus par un spectromètre Nicolet IS10 de Thermofisher par réflexion totale atténuée (ATR) avec un cristal de germanium. La technique de réflexion totale atténuée consiste à faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et le cristal. Le faisceau lumineux subit suivant l'angle d'incidence une réflexion atténuée après avoir, en partie, pénétré dans l'échantillon d'environ une demi-longueur d'onde (soit entre 2 et 10 micromètres pour le moyen infrarouge). L'échantillon absorbe une partie de ces radiations ; les longueurs d'ondes absorbées correspondent à des fréquences auxquelles vibrent les liaisons de la molécule de l'échantillon. Cette technique est idéale pour des échantillons épais tels que nos catalyseurs.

Le spectromètre est équipé de fenêtres en KBr permettant un balayage de 4000 à 600 cm⁻¹. Les analyses sont réalisées avec un blanc de 32 scans, une mesure de 128 scans et une résolution de 4 cm⁻¹ sur la gamme totale de 4000 à 600 cm⁻¹.

3. Efficacité de l'électrofiltre pour la dégradation du toluène

Cette partie est consacrée à l'étape d'électrofiltration uniquement. Le premier objectif est de quantifier l'ozone et les NO_x en sortie de la décharge couronne dans des conditions de fonctionnement représentatives de notre procédé final. Cette étape est un prérequis pour sélectionner le catalyseur. La dégradation du toluène dans l'électrofiltre est ensuite quantifiée. Les intermédiaires réactionnels sont identifiés et leur toxicité est discutée. Des schémas réactionnels sont également proposés. L'influence de quelques paramètres est enfin discutée. Cette partie regroupe des travaux antérieurs réalisés au LOCIE, travaux que j'ai complétés.

3.1. Caractéristique intensité-potential

La courbe intensité-potential est une caractéristique électrique fondamentale d'un électrofiltre. Elle reporte l'intensité du courant généré entre les deux électrodes en fonction de la tension appliquée. Différentes humidités ont été testées en tension positive et négative. La Figure II-8 reporte les résultats pour trois humidités et la Figure II-9 pour quatre débits.

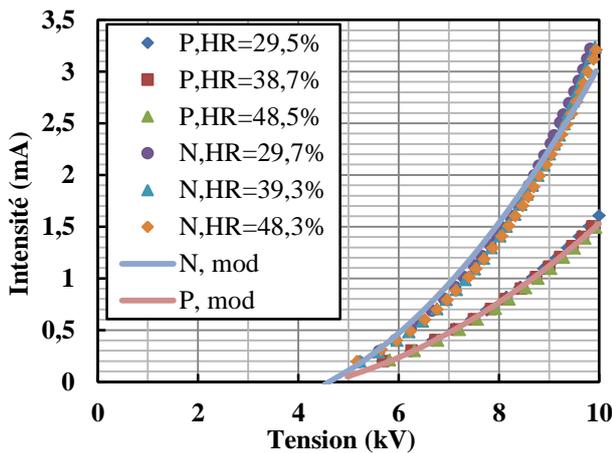


Figure II-8 : Courbes intensité-potential en polarité positive (P) et négative (N) pour trois humidités relatives (150 L.min^{-1}) : expérience et modélisation avec Equation I-10.

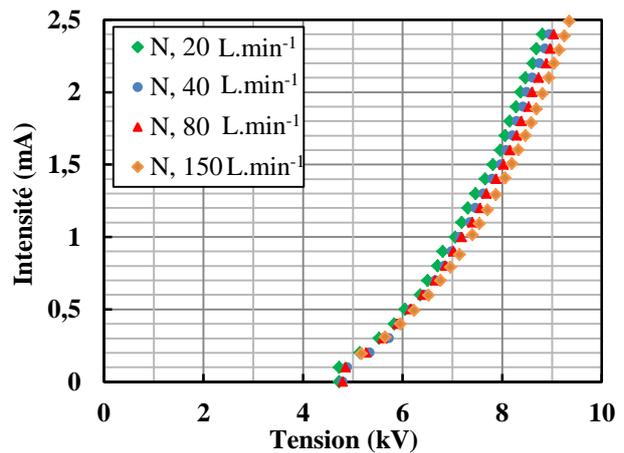


Figure II-9 : Courbes intensité-potential en polarité négative (N) pour quatre débits ($\text{HR} = 48 \%$).

La tension d'amorçage dépend peu de la polarité (Tableau II-4) mais l'intensité du courant est beaucoup plus faible dans la décharge positive. Ce résultat est reporté par de nombreux auteurs [154,155]. La modélisation proposée par Chen et Davidson [156] montre que la distribution du champ électrique et la distribution des énergies électroniques sont très peu influencées par la polarité mais la distribution des charges (nombre d'électrons et d'ions) est significativement différente du fait de leur mécanisme de formation et de leur sens de propagation. En tension positive, il y a peu d'électrons en dehors de la zone d'ionisation et le courant est dû principalement aux ions positifs, contrairement à la décharge négative. Ces auteurs estiment que le nombre total d'électrons est environ 50 fois plus important en polarité négative. La différence des caractéristiques électriques macroscopiques s'explique donc par la différence de mobilité apparente des porteurs de charge. En effet, la mobilité des ions positifs est plus faible que celle des ions négatifs. En air sec, la mobilité des ions positifs varie entre $0,7$ et $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et celle des ions négatifs entre $1,7$ et

$2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [65,157,158]. Dans notre cas, la mobilité calculée à partir de l'expression de Townsend est d'environ $0,65 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les ions positifs et $1,30 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les ions négatifs pour une humidité de 38%.

Tableau II-4 : Tension d'amorçage et mobilité des ions mesurée.

	Décharge positive	Décharge négative	Modélisation
Tension d'amorçage (kV)	4,98	4,60	4,63
Mobilité des ions ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$0,65 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$	-

En outre, dans la gamme testée, l'humidité influence peu la courbe intensité-potentiel. Pour une même tension appliquée, on observe une légère baisse de l'intensité lorsque l'humidité augmente. Cela s'explique par la formation de clusters d'ions avec les molécules d'eau tels que $\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{NO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{O}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$ [154,159]. Ces clusters ont une mobilité électrique beaucoup plus faible que les ions primaires. En air humide, la mobilité des ions positifs varie entre 0,4 et $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et celle des ions négatifs varie entre 1,6 et $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Par ailleurs, la nature fortement électronégative de la vapeur d'eau pourrait renforcer les réactions d'attachement et/ou de dissociation électronique [155], ce qui réduit la concentration en électrons libres dans l'espace inter-électrode. En ce qui concerne le débit, l'augmentation de la vitesse débitante dans l'électrofiltre entraîne une faible diminution de l'intensité.

En résumé, seule la polarité de la décharge a une influence significative sur la courbe caractéristique dans la gamme d'humidités et de débits testée.

3.2. Formation des espèces propres au plasma

Cette partie doit nous permettre de quantifier l'ozone et les NO_x et d'identifier les paramètres de fonctionnement qui ont une influence majeure sur leur concentration. De nombreuses études expérimentales (Tableau II-6 et Tableau II-7) et numériques [84,156] ont en effet montré que la polarité de la décharge, la puissance dissipée, le débit et l'humidité relative pouvaient modifier significativement les concentrations des espèces à longue durée de vie telles que l'ozone et les NO_x .

3.2.1. L'ozone

La Figure II-10 reporte la concentration en ozone en sortie de l'ESP en fonction de la puissance et de la densité d'énergie pour 3 débits (75, 145 et $270 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) correspondant à 3 vitesses dans la veine gazeuse (1, 2 et $3,5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) et aux deux polarités. L'humidité relative est de 50% et la température de $22 \pm 2^\circ\text{C}$.

– Conditions opératoires : polarité et débit d'air

Même si la contribution des différentes réactions est sensiblement la même pour les deux polarités [83,84], le taux de production de l'ozone en tension négative est un ordre de grandeur plus élevé qu'en tension positive. Cette différence significative est due à l'effet de la polarité sur la vitesse des réactions d'excitation ([R9] et [R10] du Chapitre I) qui produisent les molécules de diazote et de dioxygène à l'état excité (N_2^* et O_2^*) par collision électronique. En tension négative

elle est environ 5,6 fois plus élevée qu'en tension positive [84] du fait de la présence d'un plus grand nombre d'électrons énergétiques. Or ce sont ces espèces qui sont principalement responsables de la production d'ozone par réaction avec le dioxygène ([R15] et [R16] du Chapitre I). Ce résultat est cohérent avec les études expérimentales présentées dans le Tableau II-6. Le choix de la polarité pour le procédé de couplage plasma-catalyseur dépendra, entre autre, de la capacité du catalyseur à éliminer l'ozone.

Un débit d'air plus faible conduit à une concentration en O_3 plus importante. Pour rendre compte de cela, la concentration est reportée en fonction de la densité d'énergie exprimée en $J.L^{-1}$. La précision des mesures ne nous permet pas de mettre en évidence une influence du débit à densité d'énergie identique.

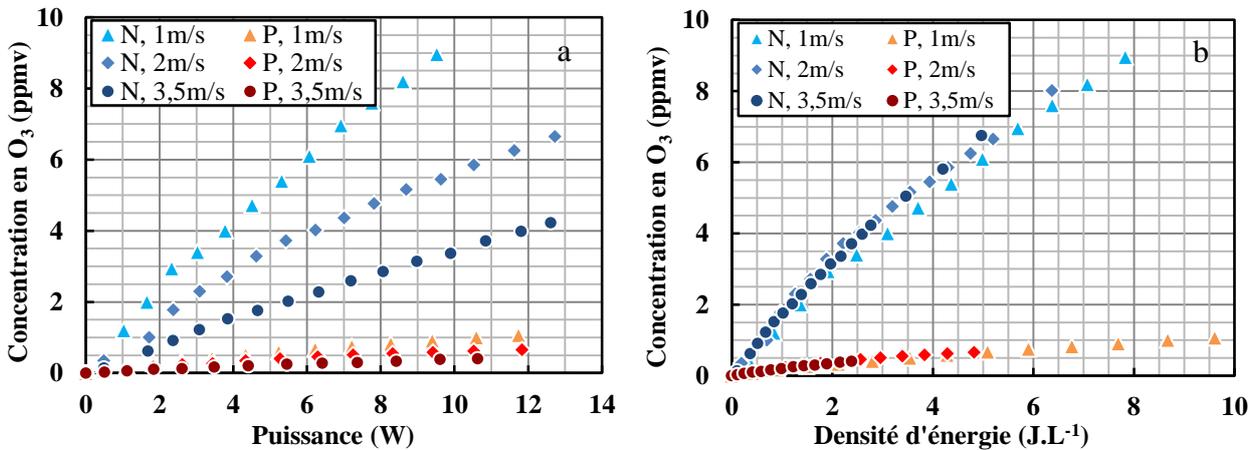


Figure II-10 : Concentration en O_3 en sortie du plasma en fonction de (a) la puissance et (b) la densité d'énergie pour différentes vitesses d'air ($m.s^{-1}$).

– Conditions environnementales : humidité

La Figure II-11 reporte la concentration en ozone en sortie du plasma en fonction de l'humidité relative. Pour gagner en précision de mesure, les essais ont été réalisés sans dilution de l'échantillon avec un débit d'air de $200 L.min^{-1}$. Ceci a imposé une puissance injectée très faible de 1,52 W en tension négative, ce qui correspond à une densité d'énergie de $0,46 J.L^{-1}$.

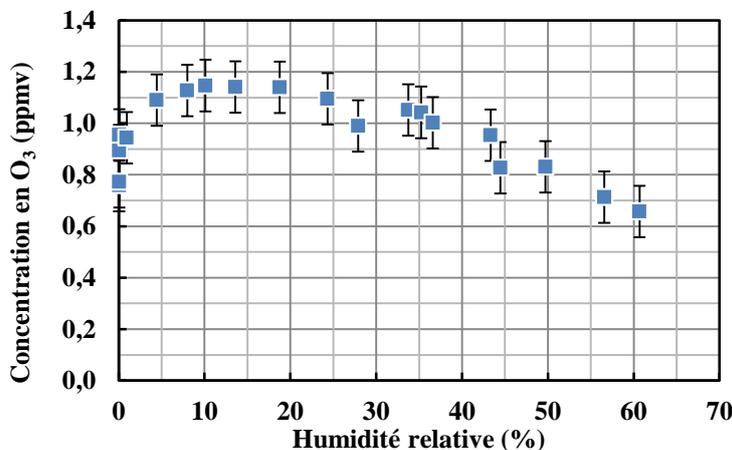


Figure II-11 : Concentration en O_3 en sortie du plasma en fonction de l'humidité relative.

D'après ce résultat, la production de l'ozone dans le plasma dépend fortement de l'humidité relative de l'air. Dans l'air sec (HR < 2%), la concentration en O₃ est d'environ 0,86 ppmv. Elle s'accroît ensuite jusqu'à un maximum de 1,15 ppmv pour une humidité relative de 10%, puis diminue pour atteindre 0,66 ppmv à 60% d'humidité. Des mesures réalisées pour différentes densité d'énergie (0,46 à 18 J.L⁻¹) et différents débits (50 à 200 L.min⁻¹) ont révélées la même évolution.

Chen et Wang [160] ont montré que la présence de vapeur d'eau dans le plasma modifie significativement la contribution des différentes réactions responsables de la formation et de la destruction de l'ozone (Tableau II-5). Différentes réactions peuvent alors expliquer la diminution de la formation de l'ozone avec l'augmentation de la teneur en vapeur d'eau :

- Les molécules d'eau du fait de leur forte électronégativité réagissent avec les électrons par impact direct pour former des radicaux hydroxyles selon les réactions [R3] et [R14] (Chapitre I). Les électrons sont alors moins nombreux pour réagir avec le dioxygène et le diazote selon les réactions [R9] et [R10] (Chapitre I) ; il s'en suit une diminution des précurseurs de l'ozone [92].
- L'atome d'oxygène peut également réagir directement avec les molécules d'eau et former des radicaux hydroxyles (OH) selon la réaction : $H_2O + O \rightarrow OH + OH$. En conséquence, l'appauvrissement en O₃ pourrait être attribué à la diminution en atome d'oxygène.
- Les radicaux hydroxyles produits en plus grand nombre peuvent détruire l'ozone par la réaction : $O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$ [160,161].

Tableau II-5 : Contributions relatives (%) des réactions majoritaires de formation et de destruction de l'ozone dans l'air sec et l'air humide pour les deux polarités [160].

Equation de réaction	Polarité positive		Polarité négative	
	HR = 0%	HR = 100%	HR = 0%	HR = 100%
Formation de l'ozone				
$O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$	66	22	62	18
$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	19	7	18	5
$O_2^* + O_2 \rightarrow O_3 + O$	15	71	20	77
Destruction de l'ozone				
$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	93	3	90	1
$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	0	96	0	98

La diminution de la concentration en ozone avec l'augmentation de l'humidité est rapportée par plusieurs auteurs (Tableau II-6). Par contre, l'augmentation que nous observons entre 0 et 10% d'humidité n'a été reportée par aucun auteur.

3.2.2. Les oxydes d'azote

Les concentrations en NO₂ et NO en sortie de l'électrofiltre sont reportées en fonction de la puissance sur la Figure II-12. Comme pour l'ozone, l'augmentation de la concentration en NO₂ est approximativement linéaire avec la puissance. Par contre, les concentrations mesurées en polarité positive sont légèrement supérieures à celles obtenues en polarité négative. En ce qui concerne le NO, sa concentration en sortie de la décharge négative est en dessous de la limite de détection alors qu'en tension positive elle atteint 0,013 ppmv pour une puissance de 10 W. Dans le plasma, le NO

est oxydé en NO₂ par l'ozone ou l'atome d'oxygène. Ces espèces étant en très grande concentration dans la décharge négative, l'oxydation est complète. En polarité positive, la concentration en ozone et en atomes d'oxygène étant plus faible, on peut supposer que l'oxydation du NO n'est pas complète. Des résultats similaires ont été obtenus par Martinez et Brandvold [162] et par Van Durme *et al.* [17]. Ces derniers ont mesuré des concentrations en NO 100 fois plus faibles que celles en NO₂ dans une décharge positive (Tableau II-7).

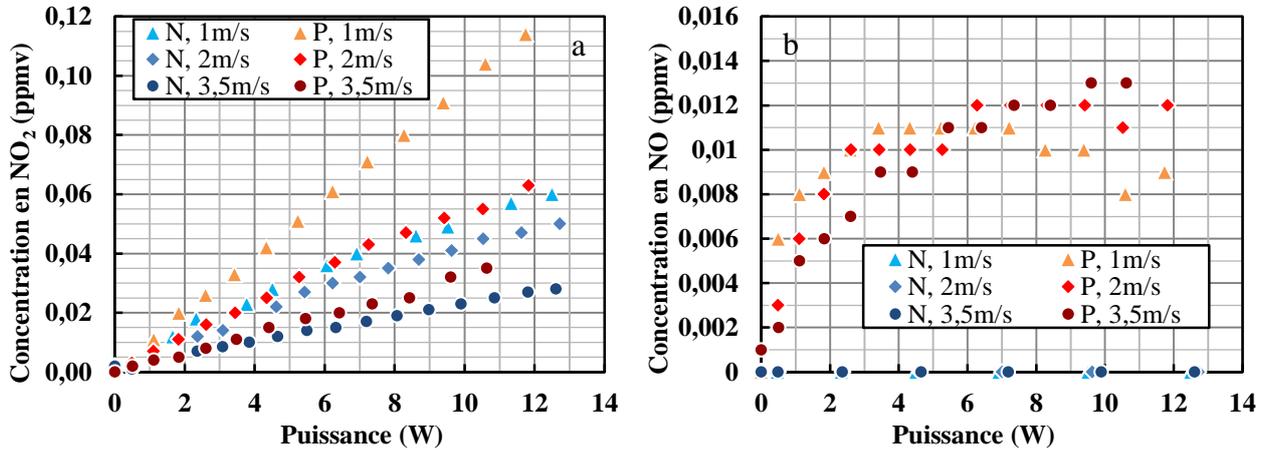


Figure II-12 : Concentration en (a) NO₂ et (b) NO en sortie du plasma en fonction de la puissance pour 3 vitesses d'air (HR = 50%).

Tableau II-6 : Bibliographie de la production de l'ozone par une décharge couronne dans l'air.

Polarité	Densité d'énergie (J.L ⁻¹)	HR (%)	Concentration en O ₃ (ppmv)	Référence
P	30	30	~98	
P	30	50	~77	[108]
P	30	80	~51	
P	20	30 ± 3	~57	
P	30	30 ± 3	~78	[105]
P	40	30 ± 3	~98	
P	1500	NP	~14	
P	2000	NP	~15	
P	2500	NP	~12	
N	1500	NP	~18	[87]
N	2000	NP	~20	
N	2500	NP	~20	
P	2000	40	~600	[115]
N	2000	40	~4200	
P	40	0	~130	
P	40	20	~90	
P	40	40	~75	[33]
P	40	60	~75	

NP : non précisée

L'ozone et les NO_x ont des toxicités aiguës et chroniques sur l'homme. Ils peuvent provoquer une irritation des voies aériennes et entraînent des lésions broncho pulmonaires. En outre, l'ozone

peut causer des irritations des muqueuses oculaires [6]. Ces résultats permettent de quantifier les concentrations qui seront à éliminer par le catalyseur. Il est à noter que le principal verrou reste l'ozone. En effet, la concentration en NO_x ($\text{NO}_2 + \text{NO}$) est significativement inférieure à celle en O_3 . Par exemple, dans la décharge négative pour une densité d'énergie de 8 J.L^{-1} et un débit d'air de 75 L.min^{-1} , la concentration en NO_x (0,045 ppmv) n'est que 0,5% de celle en O_3 (8,9 ppmv).

Tableau II-7 : Bibliographie de la production des oxydes d'azote par une décharge couronne dans l'air.

Polarité	Densité d'énergie (J.L^{-1})	HR (%)	Concentration (ppmv)		Référence
			NO_2	NO	
P	2	25 ± 5	~0,9	NP	[100]
P	10	25 ± 5	~1,4	NP	
P	18	25 ± 5	~1,3	NP	
P	1500	NP	~1,5	~3,0	[87]
P	2000	NP	~2,5	~5,0	
P	2500	NP	~5,0	~6,5	
N	1500	NP	~1,5	~2,0	
N	2000	NP	~2,5	~3,0	
N	2500	NP	~5,0	~4,5	
P	10	0	~1,5	< 0,01	[17]
P	10	25	~0,8	< 0,01	
P	10	50	~0,5	< 0,01	
P	25	0	~4,2	< 0,01	
P	25	25	~1,1	< 0,01	

NP : non précisée.

3.3. Dégradation du toluène dans la décharge couronne

3.3.1. Le toluène, une molécule modèle

Du fait de sa toxicité et de sa présence dans les bâtiments, le toluène est un composé classiquement utilisé comme « molécule modèle » pour l'évaluation de l'efficacité des procédés d'épuration de l'air intérieur. Aussi appelé méthyl-benzène, sa forme brute est C_7H_8 . Sa masse molaire est de $92,14 \text{ g.mol}^{-1}$, son point de fusion est à $-94,95^\circ\text{C}$ et son point d'ébullition à $110,63^\circ\text{C}$.

Le toluène est un irritant pour la peau et les muqueuses. Il peut agir comme anesthésique dans le système nerveux central [163]. De longues expositions au toluène peuvent conduire à la neurasthénie et à la leucémie [164]. Il provoque des maux de tête, des étourdissements pour une longue exposition. Le toluène a des effets neurologiques, il peut provoquer notamment une baisse de mémoire à court terme, d'attention, de concentration, de balayage visuel et dans l'accomplissement d'activités physiques, ainsi que des effets négatifs sur la vision des couleurs et les capacités auditives [165,166].

Dans les bâtiments, le toluène provient principalement des peintures, des moquettes, des tapis, des nettoyeurs de salle de bains, des sprays désodorisants et antibactériens, etc. Le Tableau II-8 reporte le facteur d'émission de différents matériaux d'ameublement. La concentration médiane mesurée dans l'air intérieur est généralement comprise entre 3,3 et 7,1 ppbv. La moyenne

arithmétique, la médiane et le 98^{ème} percentile calculés par Schlink *et al.* [167] à partir de 2013 mesures sont respectivement de 8, 5 et 39 ppbv.

Actuellement, il n'existe pas de VGAI pour le toluène en France. Le projet européen INDEX préconise une concentration de 300 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en exposition longue. Quant aux valeurs limites d'exposition professionnelle, elles sont de 100 ppmv (375 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) sur une durée d'exposition de 15 min et de 150 ppmv (550 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) sur 8 heures [165,166]. Le Canada a fixé les limites d'exposition en toluène à 2,3 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (0,6 ppmv) pour une durée de 24 heures et 15 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ (4 ppmv) pour une durée de 8 heures [168].

Tableau II-8 : Facteur d'émission de toluène des matériaux d'ameublement [169].

Flux toluène ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	Tapis	Plafond	Placard	Porte	Sol	Table	Mur
	72,3	80	40,7	45,1	9,09	24,6	20,5

3.3.2. Identification des intermédiaires et mécanismes réactionnels

3.3.2.1. Identification des intermédiaires réactionnels

L'identification des intermédiaires réactionnels issus de la dégradation du toluène par le plasma a été réalisée par prélèvement sur cartouche puis analyse GC-MS ; chaque prélèvement est dupliqué. Deux séries d'expérimentations ont été réalisées : la première avec une concentration en toluène en entrée de 9 ppbv pour être représentatif de l'air intérieur ; l'autre à 500 ppbv pour faciliter la détection des intermédiaires présents en très faible concentration. Différentes humidités comprises entre 2 et 60% ont été étudiées afin de comprendre le rôle de la vapeur d'eau. Tous les essais sont réalisés en tension négative avec une densité d'énergie d'environ 6 $\text{J}\cdot\text{L}^{-1}$ (puissance dissipée de 15 W) et un débit d'air de 150 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. L'identification des composés est basée sur l'analyse du spectre de masse (base de données NIST). Seuls les composés, qui ont été formellement identifiés dans les deux répliques ou détectés au minimum 3 fois sur l'ensemble des analyses et qui ont un taux d'identification NIST élevé sont retenus. Finalement, 32 composés ont pu être identifiés et sont résumés dans le Tableau II-9.

Les principaux composés intermédiaires issus de la dégradation du toluène par le plasma sont des composés aromatiques substitués : oxygénés, azotés et polycycliques (17 composés aromatiques sur les 32 composés identifiés). Les analyses révèlent également la présence de 8 composés linéaires et ramifiés (carbonyles, éthers, acides carboxyliques), de 7 composés cycliques, et de 3 composés aromatiques polycycliques.

La présence d'un grand nombre de composés intermédiaires met en évidence la complexité des mécanismes d'oxydation du toluène. Les deux voies de dégradation le plus souvent cités sont l'impact électronique direct et l'oxydation par des espèces réactives telles que l'atome d'oxygène, le radical hydroxyle et dans une moindre mesure l'ozone [33,90,142,170–172]. La présence d'un nombre important de composés aromatiques démontre que l'étape limitante est l'ouverture du cycle aromatique. Kohno *et al.* [173] ont étudié le niveau de l'énergie nécessaire pour couper les liaisons chimiques du toluène : l'énergie de dissociation de la liaison C-H dans le méthyle est de 3,7 eV, qui est plus petite que les énergies de la liaison C-H en cycle aromatique (4,3 eV), C-C entre le groupe méthyle et le cycle aromatique (4,4 eV), C-C dans le cycle aromatique (5,0-5,3 eV) et la double

liaison C=C du cycle aromatique (5,5 eV). L'ouverture du cycle aromatique nécessite l'énergie de dissociation la plus élevée.

Tableau II-9 : Intermédiaires issus de la dégradation du toluène.

	Composés	9 ppbv			500 ppbv				
		< 2	40	60	< 2	20	40	50	60
Aromatique + O	Alcool benzylique				◆	◆	◆	◆	
	Benzaldéhyde	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆	◆
	Méthanoate de benzyle				◆	◆	◆	◆	
	Anhydride phthalique				◆	◆	◆	◆	
	Acétate de benzyle				◆	◆	◆	◆	
	Acide benzoïque				◆	◆	◆	◆	◆
Aromatique + N	Benzonitrile				◆	◆	◆	◆	
	4-méthyl-2-nitro-phénol				◆	◆	◆		
	4-nitro-benzèneméthanol	◆			◆	◆	◆	◆	
	5-méthyl-2-nitro-phénol				◆	◆	◆		
	2-hydroxy-5-nitro-benzaldéhyde					◆	◆	◆	
	4-hydroxy-3-nitrobenzaldéhyde						◆	◆	
	2,4-dinitro-Phénol					◆	◆	◆	
	2-méthyl- 4,6-dinitro-phénol				◆	◆	◆	◆	
Aromatique polycyclique	1-méthyl-3-(phénylméthyl)-benzène	◆			◆				
	1-méthyl-2-(phénylméthyl)-benzène	◆			◆				
	Benzoate de benzyle				◆	◆	◆	◆	
Autre composés cycliques	Dihydro-3-méthylène-2,5-furandione				◆	◆	◆		
	p-benzoquinone				◆		◆		
	1,3,5-cycloheptatriène		◆		◆		◆		
	2-méthyl-p-benzoquinone				◆	◆	◆	◆	◆
	2,5-furandione				◆	◆	◆	◆	
	2-cyclopentène-1,4-dione				◆	◆	◆		
	2,5-diphényl-1,4-benzoquinone		◆	◆					◆
Aldéhyde/cétone	E-14-hexadécéanal					◆	◆	◆	
	Formaldéhyde	◆	◆	◆	◆	◆	◆	NA	◆
	Acétone	◆	◆	◆		◆	◆	NA	◆
	Propionaldéhyde		◆		◆	◆	◆	NA	◆
Autre composés oxygénés	Diméthyl éther		◆			◆	◆	◆	
	Acide acétique		◆			◆	◆		◆
	Acide n-décanoïque					◆	◆	◆	
	1(1-éthyl-1H-pyrazol-4-yl)-éthanone					◆	◆		

NA : non analysé

– **Composés aromatiques oxygénés**

Le benzaldéhyde, l'alcool benzylique et l'acide benzoïque sont des composés intermédiaires très fréquemment détectés lors de la dégradation du toluène par le plasma. Leur formation est principalement attribuée à l'abstraction d'un hydrogène du groupe méthyle (coupure de la liaison C-H du méthyle), soit par l'attaque des radicaux actifs (O/OH), soit par impact des électrons dont l'énergie varie de 1 à 10 eV. Ceci conduit à la formation de radicaux benzyles, qui peuvent être oxydés par les radicaux O/OH [174]. Différents mécanismes de formation de ces composés aromatiques à partir des radicaux benzyles ont été proposés. D'après Huang *et al.* [90], l'oxydation

des radicaux benzyles peut directement conduire à la formation du benzaldéhyde puis de l'acide benzoïque. Cependant, l'alcool benzylique est détecté dans la plupart des cas à une concentration élevée, Liang *et al.* [94] ont donc proposé une étape de formation de l'alcool benzylique avant la formation du benzaldéhyde dans le mécanisme d'oxydation des radicaux benzyles. En outre, la formation des radicaux benzyles peroxydes à partir des radicaux benzyles a également été proposée par de nombreux auteurs. Seuwen et Warneck [175] ont supposé que les radicaux peroxydes de benzyle réagissent pour former soit du benzaldéhyde via les radicaux benzoyles, soit du benzaldéhyde et de l'alcool benzylique. Le benzaldéhyde s'oxyde facilement en acide benzoïque. De plus, même si l'humidité est faible, l'abondance relative du benzaldéhyde est élevée. Ce résultat démontre l'intervention des électrons et des atomes d'oxygène dans le mécanisme de l'abstraction d'hydrogène.

– **Composés aromatiques azotés**

La formation des composés phénols est une autre voie chimique possible de l'oxydation du toluène dans le plasma. Le crésol peut être formé, soit par une isomérisation et une libération ultérieure de HO₂ [170], soit par une addition du radical hydroxyle sur le cycle aromatique [94]. Le crésol peut réagir avec les NO_x générés par le plasma pour former des composés phénoliques azotés [176], tels que le 4-méthyle-2-nitro-phénol, le 5-méthyle-2-nitro-phénol, le 2-méthyle-4,6-dinitro-phénol, etc. La polymérisation ou la soustraction du groupe méthyle et l'addition du groupe azoté peuvent conduire à d'autres composés aromatiques azotés, tels que le 2,4-dinitro-phénol, le 4-nitrobenzène-méthanol, le 2-hydroxyle-5-nitro-benzaldéhyde, etc. Par ailleurs, nos résultats montrent que la présence de vapeur d'eau favorise la formation de composés phénols azotés. La quantification par étalonnage interne a révélé que le nombre et la quantité des composés phénols azotés augmentent avec l'augmentation de l'humidité. Les benzoquinones peuvent également être issues de la formation du crésol [176]. Contrairement aux composés aromatiques azotés décrits ci-dessus, aucune différence significative de composition n'a pu être mise en évidence en fonction de l'humidité : les benzoquinones sont détectées même en conditions sèches (HR < 2%).

– **Composés aromatiques polycycliques**

La présence de composés de masse molaire élevée (ex : composés aromatiques polycycliques) démontre la possibilité de réaction de recombinaison entre deux cycles aromatiques liés par des liaisons telles que C-C, C=N, C-N, etc. [177]. Ognier *et al.* [177] ont proposé un mécanisme pour expliquer la formation des composés benzonitriles dans le plasma : après l'ouverture d'un premier cycle par impact électronique ou par réaction avec des espèces chimiques réactives (ex : N₂^{*}, N), les radicaux CN sont formés ; ces radicaux réagissent ensuite avec le toluène pour donner du benzonitrile. Il faut souligner que les composés constitués de deux cycles aromatiques sont détectés uniquement en conditions sèches (HR < 2%). Par conséquent, nous supposons que la vapeur d'eau puisse empêcher les réactions de dimérisation des deux cycles aromatiques.

– **Composés aliphatiques**

L'identification des composés cycliques, tels que le 2-cyclopentène-1,4-dione, l'anhydride maléique, le dihydro-3-méthylène-2,5-furandione, etc., met en évidence l'ouverture du cycle aromatique. Ces réactions seraient éventuellement causées par l'impact des électrons d'énergie supérieure à 5 eV, qui pourraient rompre les liaisons C-C et C=C du cycle aromatique. D'après Liang *et al.* [94], la collision entre les électrons et le toluène mène à la formation d'un radical phényle et un

radical benzyle, qui sont instables et entraînent une ouverture du cycle aromatique. Les radicaux OH/O peuvent également intervenir et rompre les liaisons C-C dans les alcanes ; les radicaux sont alors oxydés rapidement pour former des composés de plus faible masse molaire, tels que l'acide acétique, l'acétone, le formaldéhyde, etc. Van Durme *et al.* [33] ont proposé que l'ouverture du cycle aromatique du toluène puisse se poursuivre par une addition séquentielle du radical OH puis d'oxygène. Cette oxydation conduit à la formation du radical peroxyde de type hydroxycyclohexadiényle, qui est ensuite décomposé en molécules de faible masse moléculaire.

3.3.2.2. Toxicité des intermédiaires détectés

Tableau II-10 : Effets toxicologiques des composés intermédiaires de la dégradation du toluène.

Composés	CAS	Chimique	Toxicité (Base de données ECHA)								Exposition de valeur limitée pour 8h (Base de données INRS)			
			Tox. Res.	Tox. Cut.	Tox. Ocu.	Mut.	Canc.	Reprot.	STOT	Tox. Aig.	Valeur	Unité		
Aromatique														
Toluène	108-88-3	F2	1	2					2	2		76,8	mg.m ⁻³	
Aromatique + O														
Alcool benzylique	100-51-6										4	44,2	mg.m ⁻³	
Benzaldéhyde	100-52-7										4	-		
Méthanoate de benzyle	104-57-4										4	-		
Anhydride phthalique	85-44-9										4	6,1	mg.m ⁻³	
Acétate de benzyle	140-11-4			2	2							-		
Acide benzoïque	65-85-0	C		2	1						1	-		
Aromatique + N														
Benzonitrile	100-47-0										4	-		
4-méthyl-2-nitro-phénol	119-33-5			2	2						3	-		
4-nitro-benzène-méthanol	619-73-8			2	2						4	-		
5-méthyl-2-nitro-phénol	700-38-9			2	2						3	4	-	
2-hydroxy-5-nitro-benzaldéhyde	97-51-8										4	-		
4-hydroxy-3-nitrobenzaldéhyde	3011-34-5			2	2						3	-		
2,4-dinitro-Phénol	51-28-5	T, N									2	3	-	
2-méthyl- 4,6-dinitro-phénol	534-52-1	T, N, C		1	1	2					1	0,2	mg.m ⁻³	
Aromatique polycyclique														
1-méthyl-3-(phénylméthyl)-benzène	620-47-3					Pas trouvé dans ECHA						-		
1-méthyl-2-(phénylméthyl)-benzène	713-36-0			2	2						3	-		
Benzoate de benzyle	120-51-4	N									4	-		
Autre composé cyclique														
Dihydro-3-méthylène-2,5-furandione	2170-03-8			2	2						3	4	-	
p-benzoquinone	106-51-4	T, N		2	2						3	3	0,44	mg.m ⁻³
1,3,5-cycloheptatriène	544-25-2					Pas trouvé dans ECHA						-		
2-méthyl-p-benzoquinone	553-97-9			2	2						3	4	-	
2,5-furandione	108-31-6	C	1	1	1							4	1	mg.m ⁻³
2-cyclopentène-1,4-dione	930-60-9				1							4	-	
2,5-diphényl-1,4-benzoquinone	844-51-9		1	1	2						3	-		
Aldéhyde/cétone														
E-14-hexadécenal	330207-53-9					Pas trouvé dans ECHA						-		
Formaldéhyde	50-0-0	T, C				1	2	1B				3	0,5 ppbv	
Acétone	67-64-1	F					2					3	-	
Propionaldéhyde	123-38-6	T, F				2	2					3	-	1210
Autre composé oxygéné														
Diméthyl éther	115-10-6	F1										1920	mg.m ⁻³	
Acide acétique	64-19-7	F3, C		1								25	mg.m ⁻³	
Acide n-décanoïque	334-48-5			2	2							3	-	
1(1-éthyl-1H-pyrazol-4-yl)-éthanone	900316-95-0					Pas trouvé dans ECHA						-		

Tox. Res.-toxicité respiratoire ; Tox. Cut.-toxicité cutanée ; Tox. Ocu.-toxicité oculaire ; Mut-mutagène ; Canc-cancérogène ; Reprot-reprotoxique ; STOT-toxicité spécifique pour les organes cibles ; Tox. Aig-toxicité aiguë.

C-corrosif, F-inflammable, N-toxique pour l'environnement, T-toxique. 1-très, 2-moyen, 3-peu.

Pour Tox. Res., 1-dangereux. Pour Tox. Cut. et Ocu., 1-élevé, 2-moyen, 3-rien. Pour Mut., Canc. et Reprot., 1A-risque prouvé, 1B-risque prouvé pour les animaux mais pas pour les humains, 2-risque suspect. Pour STOT, 1- toxicité spécifique à haut risque pour l'organe cible, 2-risque important, 3-risque moyen. Pour Tox. Aig., 1-toxicité très élevée, 2-toxicité élevée, 3-toxicité moyenne, 4-toxicité faible. Le blanc représente non toxicité.

Le Tableau II-10 recense les intermédiaires réactionnels ainsi que leurs données toxicologiques (respiratoire, cutanée, oculaire, le classement CMR, la toxicité spécifique pour certains organes cibles et la toxicité aiguë) ainsi que la valeur limite d'exposition sur huit heures. Parmi les 32 composés identifiés, 4 ne sont pas référencés dans la base de données de l'ECHA (*European CHemical Agency*) et 4 présentent une forte toxicité pour les voies et l'appareil respiratoires.

Les produits de dégradation sont pour la majorité moins toxiques tant au niveau cutané qu'au niveau oculaire que le toluène. L'acide benzoïque est le seul composé présentant une forte toxicité spécifique sur les organes cibles ; son inhalation provoque une irritation des voies respiratoires et des poumons. Les autres intermédiaires n'affectent pas ou peu les organes spécifiques. Concernant la toxicité aiguë, les produits de dégradation ne sont pas ou peu nocifs. Le 4,6-dinitro-2-méthylphénol est une exception ; c'est le seul composé préoccupant car il pourrait induire des mutations héréditaires dans les cellules germinales des êtres humains.

Au vu des données collectées, il est compliqué de se prononcer sur la toxicité générale du procédé, notamment pour une faible concentration initiale. Dans le cas du toluène en 9 ppbv, très peu de composés intermédiaires sont identifiés. Pour des concentrations plus élevées, l'étape d'électrofiltration n'est pas suffisante, pour obtenir en sortie un air absent de toute toxicité, une seconde étape d'affinage devra être installée afin d'obtenir une épuration plus poussée de l'air intérieur.

3.3.2.3. Mécanismes réactionnels

Différents mécanismes réactionnels de la dégradation du toluène dans un plasma sont présentés dans la littérature [33,90,94,170,174,176,177]. Ces études mettent en évidence les deux principaux mécanismes à l'origine de la dégradation du toluène : des réactions primaires par l'impact électronique direct et des réactions secondaires par des espèces chimiques réactives telles que l'atome d'oxygène et le radical hydroxyle. La prédominance de ces deux différents mécanismes reste toujours un sujet important discuté par les chercheurs. Par ailleurs, la collision avec des ions énergétiques ou des réactions initiées par des photons pourraient également contribuer à la dégradation du toluène. Cependant, la contribution de ces espèces est généralement considérée comme négligeable [170].

Suite à l'identification des intermédiaires réactionnels et à l'analyse des mécanismes présentés dans la littérature, un schéma réactionnel est proposé et présenté sur Figure II-13. Quatre voies de dégradation sont retenues :

- L'abstraction de l'hydrogène : cette voie conduit à former principalement les composés aromatiques oxygénés par l'attaque des radicaux actifs et des électrons énergétiques.
- La formation de phénol : les composés aromatiques azotés sont formés à partir des phénols en présence de NO_x .
- La polymérisation : la recombinaison de deux (ou plus) cycles aromatiques par des liaisons covalentes stables entraîne la formation des composés de masse moléculaire élevée.
- L'ouverture du cycle aromatique : la collision entre les électrons d'énergie élevée et le toluène mène éventuellement à l'ouverture du cycle aromatique puis reformer des composés cycliques.

Les composés ainsi formés peuvent être attaqués d'une manière plus poussée par les radicaux actifs et les électrons énergétiques, ce qui conduit à rompre les cycles et les alcanes. Finalement, les composés de plus faible masse moléculaire sont oxydés par des réactions d'oxydation complète pour produire de l'eau et du dioxyde de carbone.

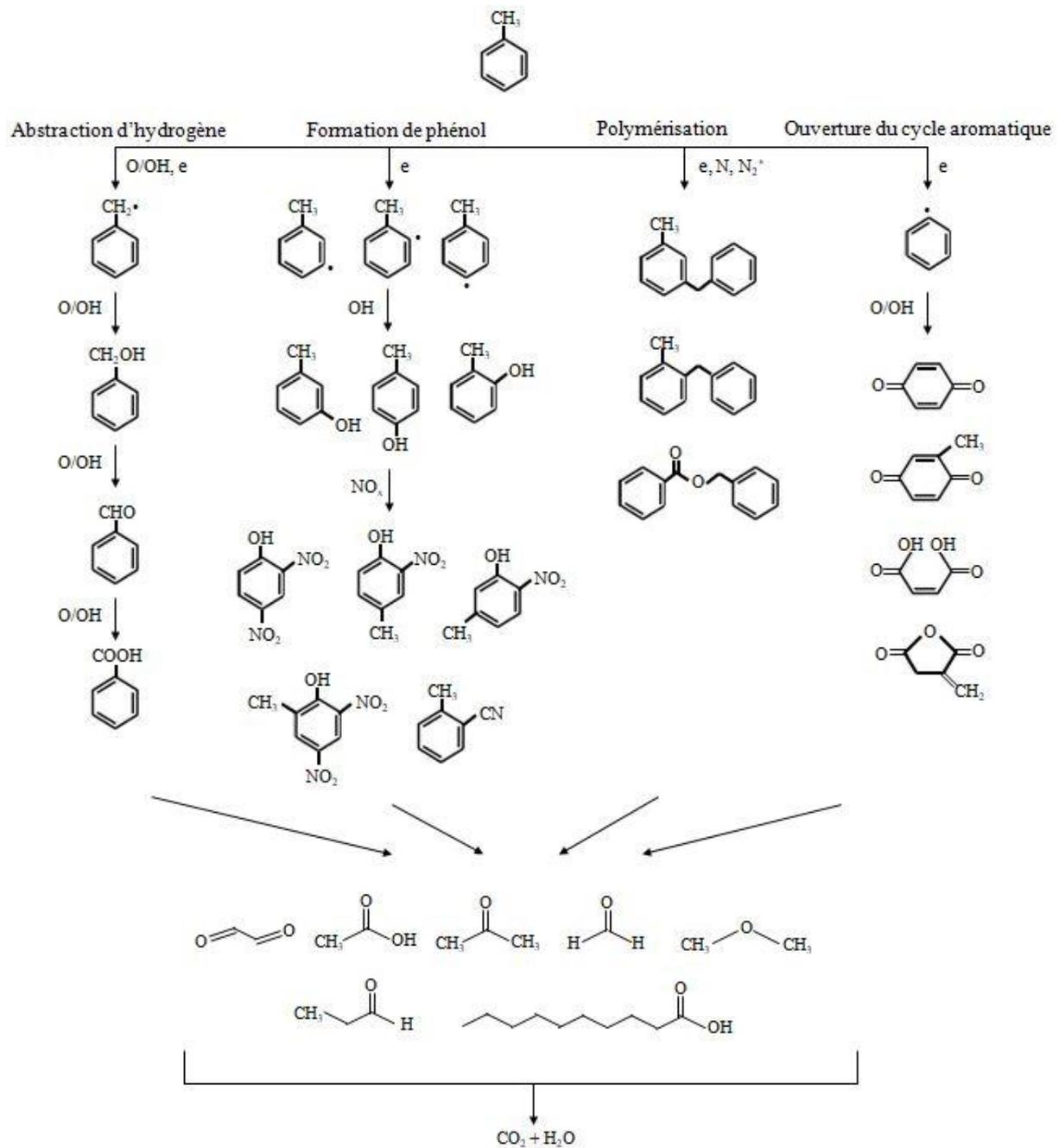


Figure II-13 : Mécanismes de la dégradation du toluène dans un plasma.

3.3.3. Influence des paramètres opératoires

Les paramètres opératoires qui ont fait l'objet d'une étude sont la polarité de la décharge et le débit d'air alors que les paramètres environnementaux sont l'humidité relative et la concentration en toluène. Les valeurs étudiées sont résumées dans le Tableau II-11.

Lors de ces essais, les concentrations en toluène et en benzaldéhyde sont mesurées par prélèvement sur cartouche suivie d'une analyse par GC-MS alors que la concentration en COVT est mesurée en continu grâce à l'analyseur FID sans séparation chromatographique. La réponse du FID est proportionnelle à la quantité de liaisons carbone-hydrogène ; elle comptabilise donc le toluène mais également les sous-produits formés contenant des CH. La réduction de la concentration en COVT est donc représentative de l'oxydation des liaisons carbonyles dans le plasma. Cette mesure est

critiquable mais du fait de sa simplicité de mise en œuvre, elle permet un plus grand nombre d'essais et est complémentaire de la mesure du toluène. Elle n'a été mise en œuvre que pour les essais réalisés avec des concentrations initiales en toluène supérieures à 100 ppbv.

Tableau II-11 : Conditions opératoires et environnementales des essais de dégradation du toluène.

Paramètres opératoires	Valeur
Température (°C)	24 ± 1
HR (%)	< 2 à 65
Polarité	Positive ou négative
Tension (kV)	0 - 10
Intensité (mA)	0 - 3
Concentration en toluène (ppbv)	8 - 1000
Débit du gaz dans l'électrofiltre (L.min ⁻¹)	50 ou 150

La concentration en benzaldéhyde est exprimée en $\mu\text{g}_{\text{eq.Tol.m}^{-3}}$. Le taux d'oxydation des COVT (X_{COVT}) et le taux de transformation du toluène ($X_{\text{toluène}}$) sont calculés comme suit :

$$X_{\text{COVT}} (\%) = \frac{[\text{COVT}]_e - [\text{COVT}]_s}{[\text{COVT}]_e} \cdot 100 \quad (\text{Equation II-1})$$

$$X_{\text{toluène}} (\%) = \frac{[\text{Toluène}]_e - [\text{Toluène}]_s}{[\text{Toluène}]_e} \cdot 100 \quad (\text{Equation II-2})$$

où $[\text{COVT}]_e$, $[\text{COVT}]_s$, $[\text{Toluène}]_e$ et $[\text{Toluène}]_s$ sont respectivement les concentrations en COVT et en toluène en entrée et en sortie du plasma.

3.3.3.1. Polarité de la décharge

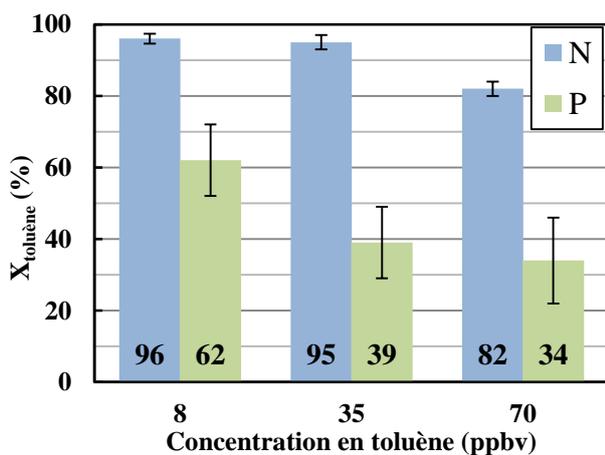


Figure II-14 : Taux de transformation du toluène en tension négative et positive pour trois concentrations. (HR = 50%, 8,7 W, 150 L.min⁻¹, 3,5 J.L⁻¹)

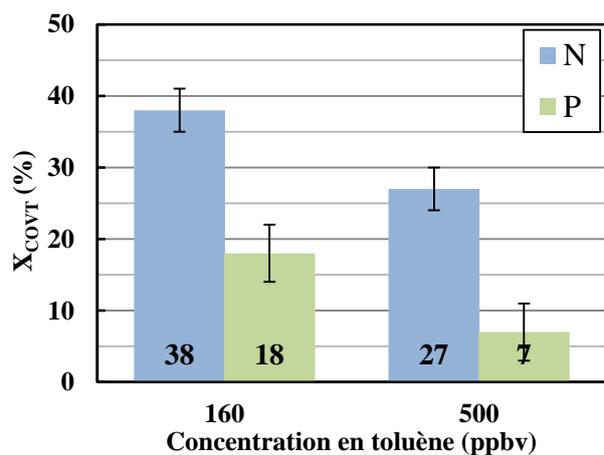


Figure II-15 : Taux d'oxydation des COVT en tension négative et positive pour deux concentrations. (HR = 50%, 14 W, 150 L.min⁻¹, 5,6 J.L⁻¹)

La décharge développée en tension négative révèle une efficacité de dégradation du toluène nettement supérieure à la décharge positive. Ceci est mis en évidence aussi bien par la mesure du toluène (Figure II-14) que le suivi des COVT (Figure II-15). Les mesures ont été effectuées pour

différentes concentrations initiales en toluène (8 à 500 ppbv) et puissances (8,5 et 14 W) à une humidité de 50% et un débit de 150 L.min⁻¹. L'effet de la polarité est également visible sur la Figure II-16. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par d'autres auteurs avec des concentrations en toluène et des densités d'énergie beaucoup plus élevées [87,115]. Cette meilleure efficacité est principalement attribuée au plus grand nombre d'électrons énergétiques produits par la décharge négative et donc aux espèces réactives (ex : O et OH).

3.3.3.2. Densité d'énergie

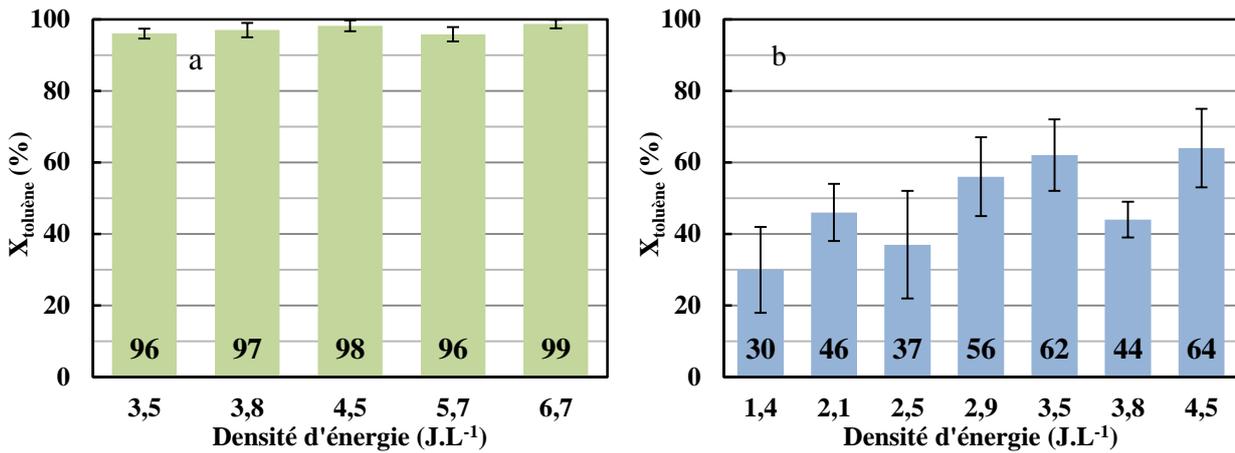


Figure II-16 : Taux de transformation du toluène en tension (a) négative et (b) positive pour différentes densités d'énergie. (HR = 50%, 8,2 ppbv, 150 L.min⁻¹)

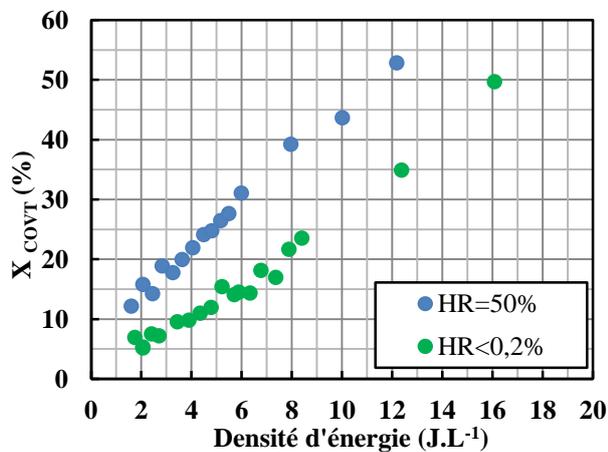


Figure II-17 : Taux d'oxydation des COVT en fonction de la densité d'énergie pour deux humidités. (Polarité négative, 530 ppbv, 150 L.min⁻¹)

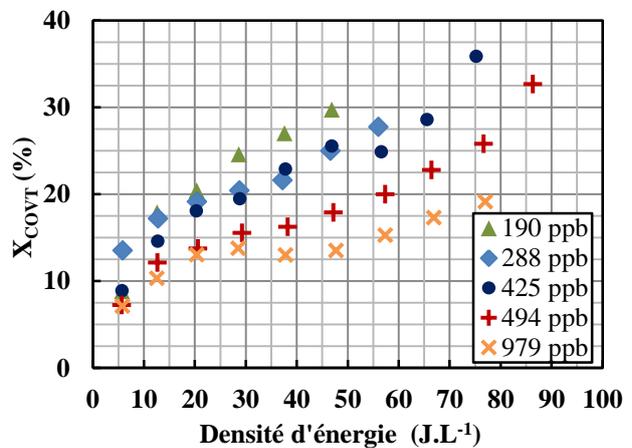


Figure II-18 : Taux d'oxydation des COVT en fonction de la densité d'énergie pour 5 concentrations. (Polarité positive, 11 L.min⁻¹, HR = 9,7%)

L'augmentation de la densité d'énergie accroît la réactivité du plasma ce qui se traduit par une augmentation quasi-linéaire du taux d'oxydation des COVT pour les deux humidités testées (50% et < 0,2%) en décharge négative (Figure II-17). Des résultats similaires sont obtenus en décharge positive quelle que soit la concentration en toluène (Figure II-18).

En ce qui concerne le taux de transformation du toluène, l'effet est peu visible en tension négative étant données les efficacités très élevées, supérieures à 96% (Figure II-16). Cependant, on observe

simultanément une diminution de la concentration en benzaldéhyde confirmant une oxydation plus poussée lors du passage de 3,5 à 6,7 J.L⁻¹. En tension positive, malgré la grande imprécision des mesures, on observe une augmentation du taux de transformation du toluène.

3.3.3.3. Humidité

La Figure II-19 reporte le taux de transformation du toluène ainsi que la concentration en benzaldéhyde pour différents taux d'humidité (< 2 à 60%) et pour deux concentrations en toluène (9 et 500 ppbv). La Figure II-20 indique le taux d'oxydation des COVT pour 4 humidités relatives (< 2, 30, 40 et 50%) et des concentrations en toluène variant entre 100 et 600 ppbv.

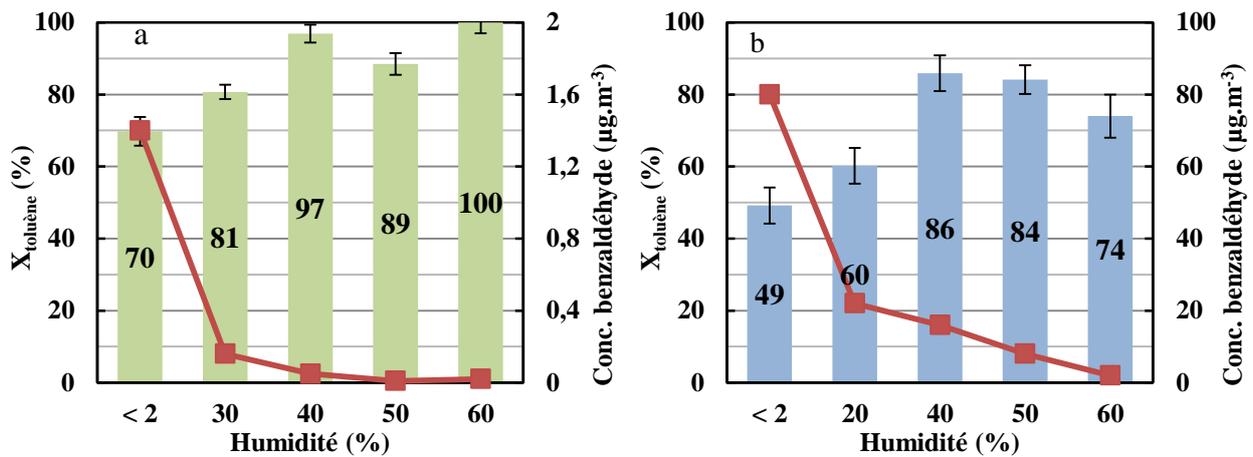


Figure II-19 : Taux de transformation du toluène (histogramme) et concentration en benzaldéhyde (courbe) en fonction de l'humidité pour une concentration en toluène (a) de 9 ppbv et (b) de 500 ppbv. (Polarité négative, 15 W, 150 L.min⁻¹, 6,8 J.L⁻¹)

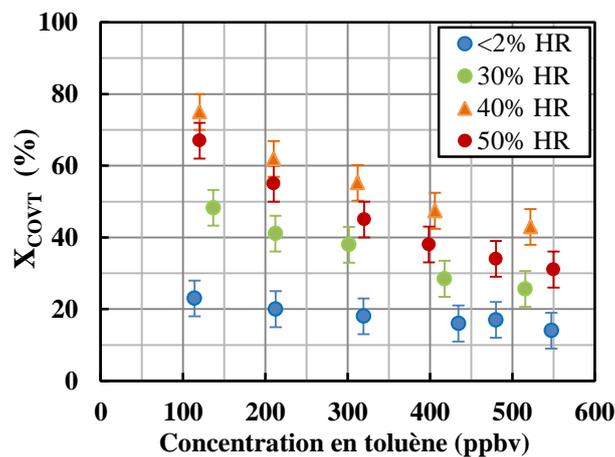


Figure II-20 : Taux d'oxydation des COVT pour 4 humidités en fonction de la concentration en toluène. (Polarité négative, 150 L.min⁻¹, 7 J.L⁻¹)

Quelle que soit la concentration d'entrée en toluène, l'augmentation de l'humidité relative jusqu'à 40% environ entraîne une intensification des réactions qui se traduit par un taux de transformation du toluène, un taux d'oxydation des COVT plus élevés ainsi qu'une concentration en benzaldéhyde plus faible. Ces résultats confirment que les radicaux OH issus de la dissociation des molécules d'eau sont favorables au processus de dégradation du toluène. En augmentant l'humidité, les collisions entre les

électrons énergétiques et les molécules d'eau sont plus nombreuses. Par conséquent, les radicaux OH sont produits en plus grand quantité. Or les radicaux OH sont beaucoup plus réactifs avec le toluène que l'oxygène atomique ce qui entraîne donc une efficacité de dégradation plus élevée. Au-delà de 40%, on observe une baisse de l'efficacité pour les concentrations en toluène supérieures à 100 ppbv. Ce phénomène peut être expliqué par le caractère électronégatif des molécules d'eau qui pourrait limiter la densité d'électrons générés par le plasma et désactiver les espèces chimiques réactives. D'autres auteurs ont également mis en évidence un optimum d'efficacité en fonction de l'humidité. Schiorlin *et al.* [115] attribuent la baisse d'efficacité au-delà de 60% à l'inhibition des réactions de formation des radicaux OH due à une diminution de l'énergie moyenne des électrons. Guo *et al.* [132] observent une baisse d'efficacité dès 20% avec une décharge DBD.

3.4. Points à retenir

Les principaux points à retenir de cette étude de la dégradation du toluène dans la décharge couronne sont les suivants :

- L'identification des composés intermédiaires met en évidence les phénomènes complexes révélés par le nombre important de composés. L'ouverture du cycle aromatique s'avère l'étape limitante. L'impact électronique direct et des réactions secondaires par l'atome d'oxygène et le radical hydroxyle sont considérées comme les deux principaux mécanismes à l'origine de la dégradation du toluène par le plasma.
- Pour une concentration habituellement rencontrée dans l'air intérieur (9 ppbv, 34 $\mu\text{g.m}^{-3}$), le taux de conversion du toluène est très élevé (supérieur à 99%) pour une faible dépense énergétique (6,7 J.L^{-1}). Dans ces conditions, peu d'intermédiaires réactionnels sont détectés par GC-MS.
- Cette conclusion doit cependant être modérée car des essais réalisés avec un seul composé en très faible concentration ne sont pas représentatifs du cocktail de molécules que l'on peut rencontrer dans l'air intérieur. Pour rappel, la concentration totale en COV dans l'air intérieur est de l'ordre de 200 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (Annexe I). Or, l'efficacité du procédé, le nombre et la concentration des intermédiaires dépendent de la concentration et du nombre d'espèces présentes en entrée. En présence d'un cocktail de molécules les efficacités seront plus faibles.
- La réactivité du plasma par rapport au toluène et ses intermédiaires est significativement plus importante dans un plasma généré en tension négative que positive. Mais ceci s'accompagne d'une concentration en ozone nettement plus élevée.

Ces essais mettent clairement en évidence les limites du procédé utilisé seul. En effet, les concentrations en ozone mesurées en sortie de la décharge couronne sont incompatibles avec un rejet direct en air intérieur. Les concentrations cibles dépendent donc de la polarité et sont :

$E_s = 6 \text{ J.L}^{-1}$, HR = 50%, $u_g = 1 \text{ m.s}^{-1}$	Positif	Négatif
Ozone (ppmv)	0,76	7,50
NO ₂ (ppmv)	0,071	0,040
NO (ppmv)	0,012	0

4. Choix du catalyseur

Le principal critère de choix du catalyseur sera sa capacité à éliminer l'ozone et les NO_x. Ces essais ont été réalisés en positionnant le réacteur catalytique en sortie de la décharge couronne pour obtenir des concentrations en ozone et oxydes d'azote représentatives du procédé couplé. Cependant, l'air est exempt de COV. Il est à noter que ces essais sont réalisés avec une décharge négative et que la concentration en NO en entrée du catalyseur est donc inférieure au seuil de détection de l'appareil.

La conversion de l'ozone et du NO₂ est quantifiée grâce aux efficacités d'élimination de l'ozone (X_{O₃}) et du NO₂ (X_{NO₂}) définies comme suit :

$$X_{O_3} (\%) = \frac{[O_3]_e - [O_3]_s}{[O_3]_e} \cdot 100 \quad (\text{Equation II-3})$$

$$X_{NO_2} (\%) = \frac{[NO_2]_e - [NO_2]_s}{[NO_2]_e} \cdot 100 \quad (\text{Equation II-4})$$

où [O₃]_e, [O₃]_s, [NO₂]_e et [NO₂]_s sont respectivement les concentrations moyennes (mol.m⁻³) en O₃ et en NO₂ en entrée et en sortie du RCF ; les concentrations en sortie sont calculées en prenant les valeurs moyennes des 10 dernières minutes du temps de test, où l'on supposera que l'état quasi-stationnaire est atteint.

Les conditions opératoires et environnementales du réacteur catalytique à lit fixe (RCF) sont résumées dans le Tableau II-12.

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

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

4.1. Choix de l'oxyde métallique

4.1.1. Essais préliminaires : choix de la quantité de catalyseur

Afin de choisir la masse de catalyseur à mettre en œuvre dans nos essais, une première série d'expérimentations est réalisée avec le catalyseur 5 wt.% MnO_x/Al₂O₃. En effet, la masse de catalyseur doit être suffisante pour éviter les chemins préférentiels et atteindre un temps de séjour permettant d'obtenir une conversion suffisante. Au contraire, elle ne doit pas être trop importante pour avoir des temps d'essais raisonnables.

Les efficacités d'élimination de l'ozone et du NO₂ sont mesurées pour trois quantités de 5 wt.% MnO_x/Al₂O₃ (2, 5 et 10 g) et comparées à celle de 10 g d'alumine (γ-Al₂O₃). Les essais sont réalisés en « air sec » c'est-à-dire avec une humidité relative inférieure à 2%. Les efficacités sont reportées sur la Figure II-21 et les profils temporels de la concentration adimensionnelle (C/C₀) sont présentés en Figure II-22. Les barres d'incertitudes sont prises égales à 5% de la valeur totale d'après les incertitudes de mesures. Cette valeur a été estimée suite à un test de répétabilité.

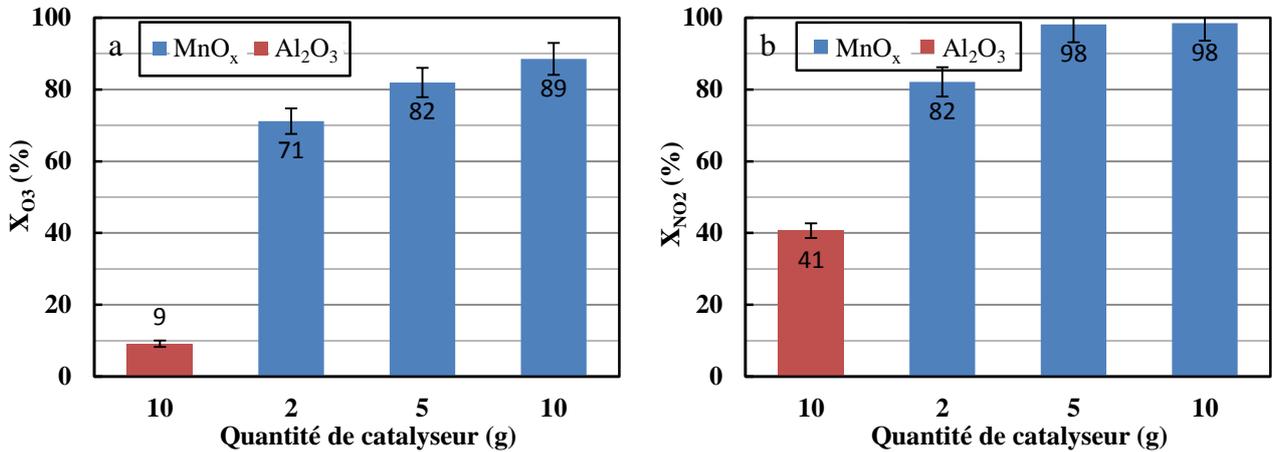


Figure II-21 : (a) X_{O3} et (b) X_{NO2} pour 10 g de γ-Al₂O₃ et différentes masses de 5 wt.% MnO_x/Al₂O₃ dans des conditions sèches (HR < 2%).

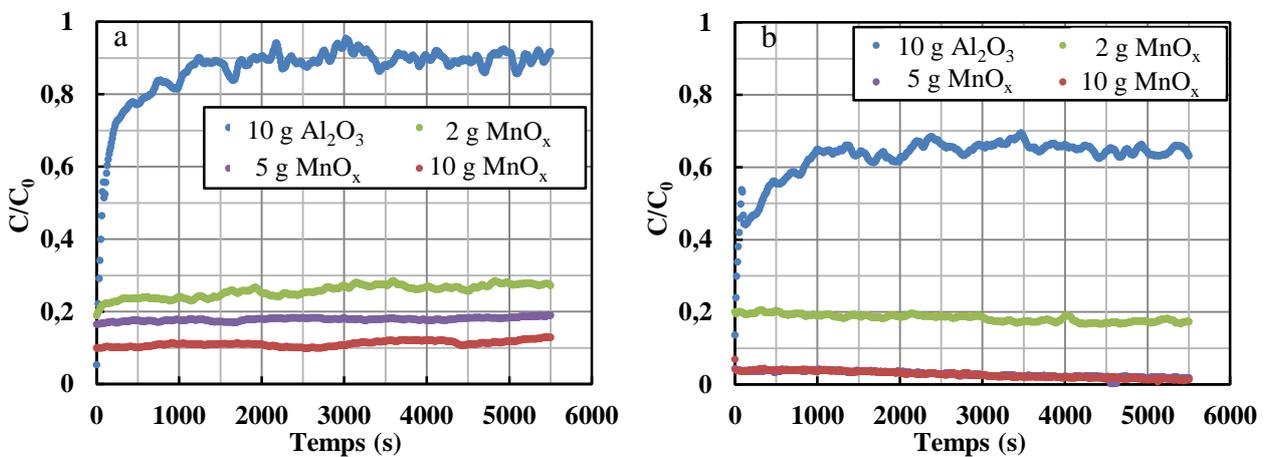
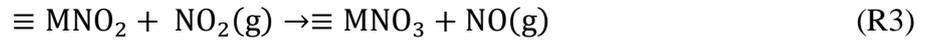
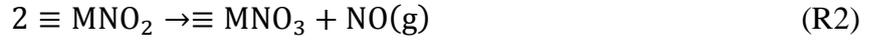


Figure II-22 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en (a) O₃ et (b) NO₂ pour 10 g de γ-Al₂O₃ et différentes quantités de 5 wt.% MnO_x/Al₂O₃ (HR < 2%).

Concernant la γ-alumine utilisée seule, elle présente une activité catalytique non négligeable pour la dégradation de l'ozone et du NO₂. La conversion de l'ozone est de 9% et celle du NO₂ de 41%. Dhandapani et Oyama [118] ont également mis en avant cette capacité d'élimination de l'ozone. Ces auteurs ont obtenu une conversion de 19% pour la γ-Al₂O₃ dans leurs conditions expérimentales (température à 313 K, humidité relative à 40%, vitesse du gaz à 0,7 m.s⁻¹ dans le réacteur et concentration en ozone à 2 ppmv en entrée du réacteur). Concernant le dioxyde d'azote, Underwood *et al.* [178] ont mis en avant les possibles interactions entre ce composé et l'alumine. Le dioxyde d'azote peut être adsorbé à la surface de l'alumine pour former un nitrite. Deux réactions sont alors possibles : soit deux groupements de surface nitrite réagissent entre eux, suivant une

réaction de type Langmuir-Hinshelwood (R1 et R2), soit le groupement nitrite réagit avec un NO_2 en phase gaz, suivant une réaction de type Eley-Rideal (R1 et R3). Les réactions suivantes présentent ces mécanismes :



où $\equiv \text{M}$ représente l'oxyde minéral, ici la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Quel que soit la sélectivité de la réaction, le bilan global est identique, deux NO_2 produisent un groupement nitrate et un NO en phase gazeuse. Dans notre étude, nous n'avons pas détecté d'augmentation de la concentration en NO en sortie de notre catalyseur. Le NO est très certainement oxydé en NO_2 par réaction avec l'ozone présent en forte concentration dans nos essais.

Le dépôt de l'oxyde de métal de transition MnO_x améliore significativement la performance de décomposition catalytique de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La conversion de l'ozone est de 71, 82 à 89% pour 2, 5 et 10 g de 5 wt.% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. La même tendance est observée pour le NO_2 pour lequel la conversion atteint 82 et 98% avec les mêmes masses de catalyseur. L'augmentation de la masse du catalyseur et donc du temps de séjour permet évidemment d'augmenter les efficacités de dégradation.

Une masse de 2 g de catalyseur semble suffisante pour obtenir des efficacités significatives et des temps d'essais raisonnables. Cette valeur est donc retenue pour la suite de l'étude des catalyseurs.

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

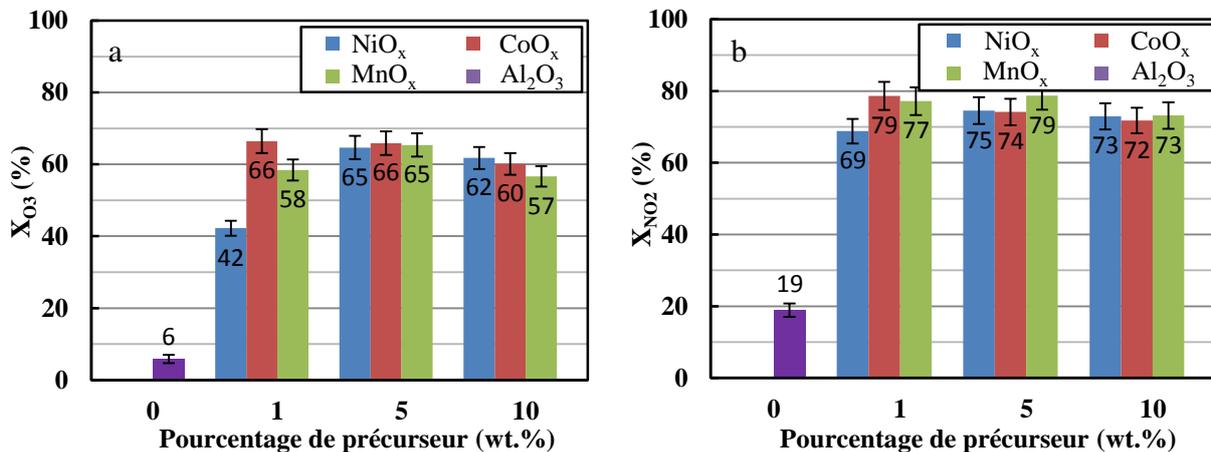


Figure II-23 : (a) X_{O_3} et (b) X_{NO_2} pour $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour trois pourcentages de précurseurs ($m = 2$ g, $\text{HR} < 2\%$).

De nombreuses études ont d'ores et déjà mis en évidence l'influence de la nature et du pourcentage de précurseur à base d'oxyde de métaux de transition sur les performances de décomposition des catalyseurs [121,148]. La Figure II-23 présente les efficacités obtenues pour 2 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ seule, de $\text{NiO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, de $\text{CoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ et de $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 1, 5 et 10 wt.% dans des

conditions sèches ($HR < 2\%$). Quelles que soient la nature et la quantité d'oxyde métallique déposé, sa présence favorise la conversion de l'ozone et du NO_2 .

Concernant la décomposition de l'ozone, le pourcentage de précurseur optimum est de 5 wt.% pour le NiO_x et le MnO_x et est situé entre 1 et 5 wt.% pour le CoO_x (Figure II-23(a)). La conversion de l'ozone est alors d'environ 65%. Un dépôt de précurseur plus important (10 wt.%) conduit à une réduction de l'activité catalytique. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'augmentation de l'activité catalytique due à une plus grande quantité de précurseur est contrebalancée par une modification de la forme du dépôt qui réduirait l'accès aux sites actifs. En effet, certains auteurs mettent en évidence un changement de la forme cristalline des oxydes de métaux de transition en fonction de la quantité du dépôt [179,180]. Pour une quantité de précurseur faible, la morphologie des oxydes déposés est sous forme d'une structure très poreuse s'apparentant à un lichen. Avec l'augmentation de la quantité de précurseur, la structure de type lichen s'effondre et forme une couche compacte sur le support qui peut réduire considérablement la surface spécifique du catalyseur. Wang *et al.* [179] ont observé pour un catalyseur à base de MnO_x une morphologie moins poreuse et la formation d'amas plus gros lorsque la quantité de précurseur augmente de 0,44 à 11% (Figure II-24). Donc, deux mécanismes pourraient expliquer cette réduction de la surface spécifique, comme illustré sur la Figure II-25. D'une part, avec une quantité de précurseur plus élevée, la formation d'amas compacts tend à limiter l'accès aux sites actifs (Figure II-25(a)). D'autre part, les amas de précurseur pourraient boucher les pores de petite dimension du support (Figure II-25(b)), ce qui diminuerait fortement la surface active mise en œuvre.

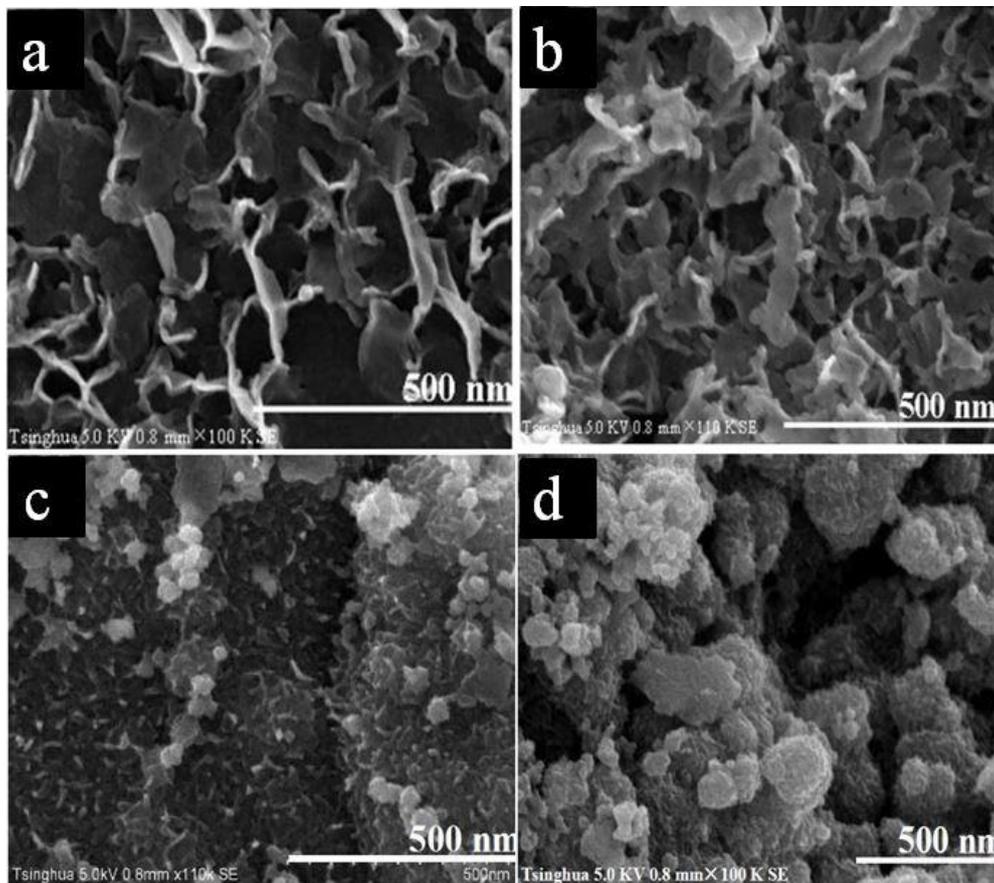


Figure II-24 : Surface du catalyseur à base de MnO_x avec différente quantité de précurseur : (a) 0,44%, (b) 1,1%, (c) 5,5% et (d) 11% [179].

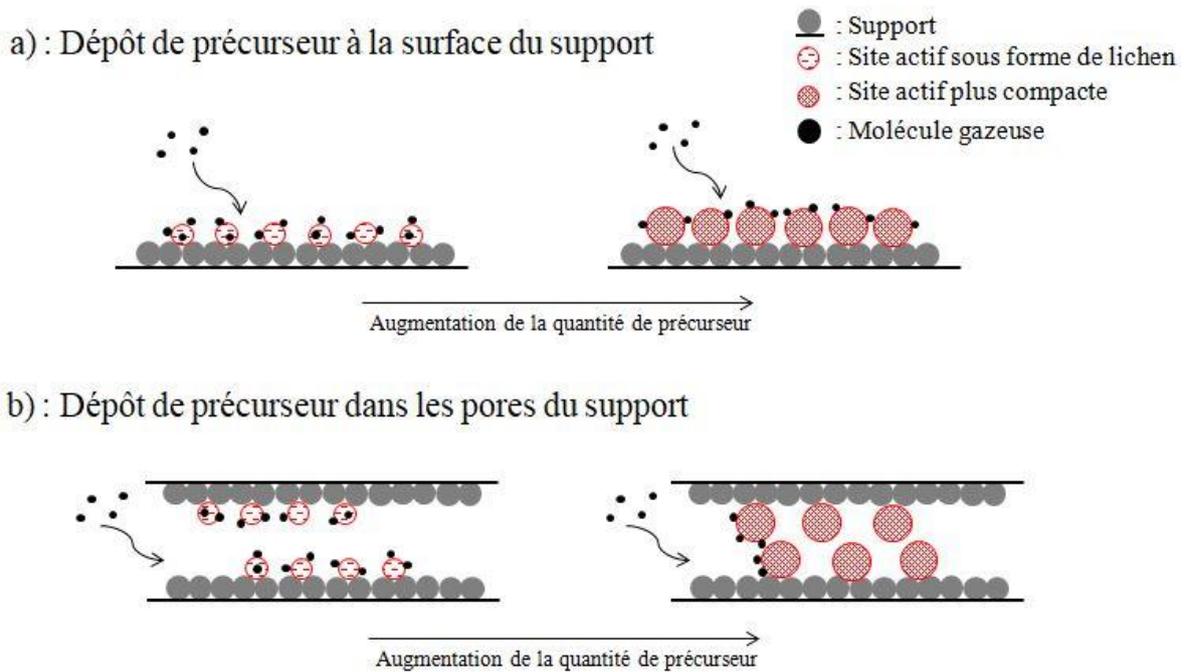


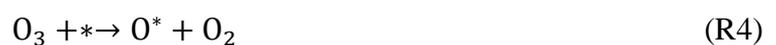
Figure II-25 : Dispersion des sites actifs sur la surface du catalyseur.

La mesure de la surface spécifique de nos catalyseurs $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour les trois taux d'imprégnation permet de rendre compte de ces changements de structure. En effet, la surface spécifique est identique entre les catalyseurs à 1 et 5 wt.% de précurseur (Tableau II-13). Par contre, un ajout supplémentaire de précurseur entraîne une diminution significative de la surface spécifique qui passe de 240 à 200 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Par conséquent, le taux de conversion de l'ozone obtenu avec le catalyseur imprégné à 5 wt.% est attribué à un optimum entre la structure poreuse de type lichen et l'activité catalytique du précurseur.

Tableau II-13 : Surface spécifique BET du $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ pour trois quantités de précurseur.

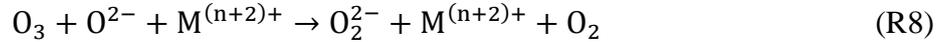
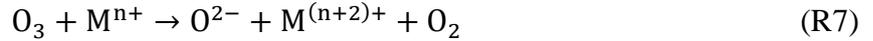
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1 wt.% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	5 wt.% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	10 wt.% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$
BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	250	240	238	200

Les mécanismes de la décomposition catalytique de l'ozone sur les catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition sont connus et sont de la forme suivante [181] :



où * est un site actif sur la surface du catalyseur. Par ailleurs, Radhakrishnan et Oyama [149] ont proposé que la décomposition de l'ozone sur le catalyseur $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ met en jeu un transfert d'électrons du site Mn à la molécule d'ozone ; Mn est réduit lorsque les espèces oxygénées se désorbent de la surface du catalyseur. Un phénomène similaire a également été proposé pour d'autres oxydes métalliques comme l'oxyde de fer ou pour des métaux nobles comme l'oxyde de

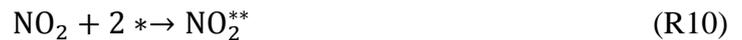
palladium [182]. Par conséquent, un mécanisme général de décomposition de l'ozone sur des catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition est proposé pour le nickel et le manganèse :



avec M le métal de transition tel que Ni et Mn. Ce mécanisme ne peut pas être proposé pour le cobalt, car son degré maximum d'oxydation est de 4.

Concernant l'élimination du NO₂, la Figure II-23(b) montre que l'efficacité varie de 70 à 80% pour tous les catalyseurs, à l'exception du 1 wt.% NiO_x/Al₂O₃ pour lequel la conversion est légèrement inférieure et égale à 69%. Le catalyseur 5 wt.% MnO_x/Al₂O₃ présente l'efficacité la plus élevée, elle est égale à 79%. Ces faibles différences sont probablement dues à la concentration relativement faible en NO₂ par rapport à celle en O₃ : la quantité de précurseur n'est pas limitante.

De nombreux chercheurs ont étudié les mécanismes de décomposition des NO_x sur les catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition en présence d'ozone. Lin *et al.* [125] ont proposé un mécanisme d'oxydation catalytique des NO_x par l'ozone sur le catalyseur MnO_x/Al₂O₃. Dans la première étape, l'ozone est décomposé en atomes d'oxygène actifs sur la surface du catalyseur ; ensuite, le manganèse (II) est oxydé en manganèse (IV) et en manganèse (VII) via la décomposition de l'ozone. Le NO₂ adsorbé sur la surface du catalyseur est ensuite oxydé par des atomes d'oxygène actif ou des ions de manganèse oxydés, générant des nitrates (NO₃). Finalement, le N₂O₅, formé par la combinaison de NO₂ et de NO₃, est désorbé de la surface du catalyseur. Sur la base de ce mécanisme, un autre plus simple, qui ignore les intermédiaires et forme finalement de diazote, est proposée dans cette étude :



La quantité en précurseur est fixée à 5 wt.% pour la suite de l'étude pour les trois oxydes métalliques.

4.1.3. Effet de l'humidité

Étant donnée l'application visée, à savoir le traitement de l'air intérieur, l'influence de l'humidité de l'air sur les efficacités de dégradation doit être prise en compte et étudiée. En effet, une HR comprise entre 40 et 65%, souvent rencontrée dans les environnements intérieurs [12], est considérée comme l'humidité de confort [183]. Or, il est connu que la vapeur d'eau entre en compétition avec les polluants dans les phénomènes de transfert gaz/solide et entraîne de fortes baisses de l'efficacité

des procédés de traitement (catalyse, photocatalyse, adsorption). Le choix du précurseur est donc conditionné par son comportement en présence de vapeur d'eau.

La Figure II-26 illustre l'évolution de la fraction résiduelle en O₃ et en NO₂ en sortie du RCF pour 2 g de catalyseur 5 wt.% MnO_x/Al₂O₃ à différentes humidités relatives. En air sec, le régime permanent est atteint très rapidement alors qu'en présence de vapeur d'eau le temps pour atteindre le régime permanent est de l'ordre de 6000 secondes. Ceci peut être attribué à deux mécanismes distincts : un processus d'adsorption et de réaction de surface se désactivant rapidement et une réaction catalytique.

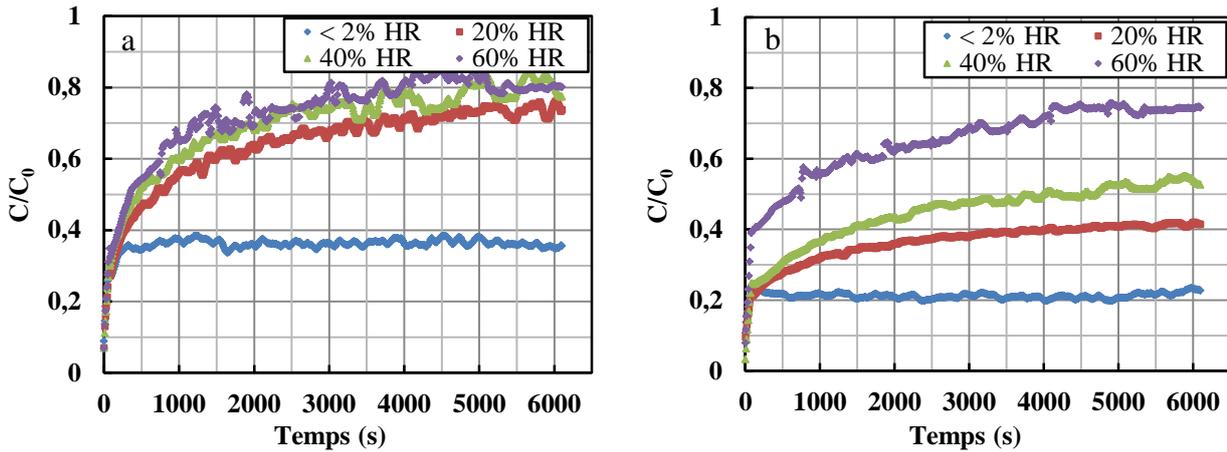


Figure II-26 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en (a) O₃ et (b) NO₂ pour 5 wt.% MnO_x/Al₂O₃ à différents niveaux d'humidité (m = 2 g).

La Figure II-27 reporte les efficacités d'élimination de l'ozone et du NO₂ mesurées pour les trois catalyseurs et les quatre humidités relatives. Comme attendu, l'efficacité est fortement impactée par la présence de vapeur d'eau du fait de l'adsorption compétitive entre les molécules d'eau et les molécules d'ozone et de NO₂ sur les sites actifs des catalyseurs (Figure II-28). La baisse d'efficacité est particulièrement importante lors du passage d'un air sec à une humidité relative de 20%. Le support γ -Al₂O₃ étant fortement hydrophile, les molécules d'eau sont préférentiellement adsorbées à sa surface, occupant les sites actifs et réduisant ainsi les performances de décomposition catalytique de l'ozone et du NO₂ [184].

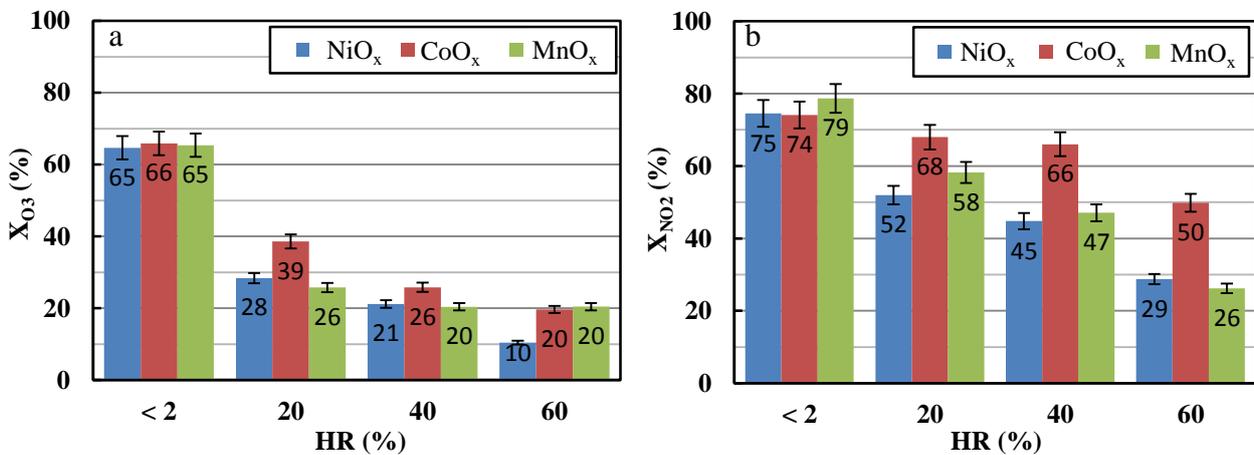


Figure II-27 : (a) X_{O3} and (b) X_{NO2} des catalyseurs à 5 wt.% de précurseurs à différents taux d'humidité (m = 2 g).

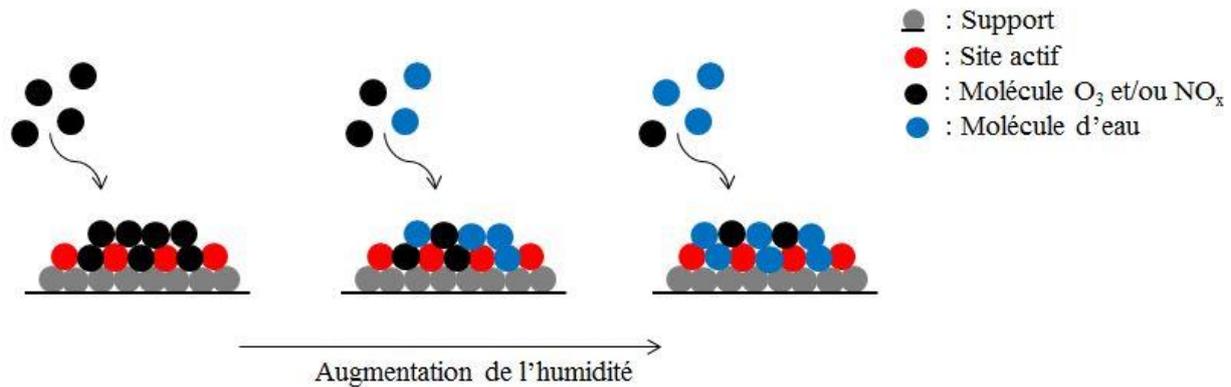


Figure II-28 : Adsorption compétitive entre les molécules d'eau et les molécules d'ozone et de NO₂ sur les sites actifs du catalyseur.

Concernant la décomposition de l'ozone, la baisse est très importante pour les trois précurseurs. Cependant, elle est plus limitée à partir de 20% et jusqu'à 60% (Figure II-27(a)). Contrairement aux deux autres catalyseurs, le MnO_x/Al₂O₃ conserve une activité catalytique relativement stable pour la décomposition de l'ozone ; la conversion étant comprise entre 20 et 26%. Le catalyseur NiO_x/Al₂O₃ présente la plus faible efficacité d'élimination de l'ozone, particulièrement à 60% d'humidité où la conversion n'est plus que de 10%. Ceci peut probablement être attribué à l'électronégativité relativement élevée du nickel. D'après l'échelle de Pauling [185], l'électronégativité du nickel (1,91) est supérieure à celle de cobalt (1,88) et de manganèse (1,55). Une plus grande électronégativité signifie une plus grande probabilité de formation de liaisons covalentes avec les molécules d'eau. Le catalyseur CoO_x/Al₂O₃ a des efficacités supérieures à celles du NiO_x/Al₂O₃ et du MnO_x/Al₂O₃.

En ce qui concerne le NO₂, la présence de vapeur d'eau diminue également l'efficacité des trois catalyseurs mais la baisse est plus limitée que celle observée avec l'ozone (Figure II-27(b)). L'activité catalytique de CoO_x/Al₂O₃ reste élevée même pour une humidité de 60% où elle est encore de 50%. La diminution due à l'occupation des sites actifs pourrait être compensée par la réaction entre l'eau et le NO₂. Certains auteurs reportent la formation d'acide nitrique en très faible quantité en présence d'eau [186] :



Encore une fois, l'augmentation de NO n'est pas détectable dans nos conditions expérimentales du fait de son oxydation en NO₂ due à la présence d'ozone en forte concentration.

Par ailleurs, dans des conditions humides, la dégradation du NO₂ en présence de γ -Al₂O₃ en réaction avec l'ozone pourrait être attribuée à la formation de nitrate d'aluminium. Le mécanisme suivant peut être proposé :



La Figure II-29 présente l'activité catalytique de la γ -Al₂O₃ seule et les catalyseurs 1, 5 et 10 wt.% MnO_x/Al₂O₃ à une humidité relative de 60%. Les efficacités diminuent avec l'augmentation du pourcentage de précurseur. L'ajout de MnO_x augmente la quantité d'oxygène à la surface du catalyseur. Or, l'oxygène est très électronégatif, propriété propice à la formation de liaisons covalentes. De ce fait, une liaison hydrogène pourrait éventuellement être formée entre un atome d'oxygène du MnO_x et l'atome d'hydrogène des molécules d'eau. L'augmentation du

pourcentage de précurseur induit un plus grand nombre d'atomes d'oxygène, ce qui peut conduire à une augmentation du caractère l'hydrophile de la surface du catalyseur et donc à une augmentation de la compétitivité.

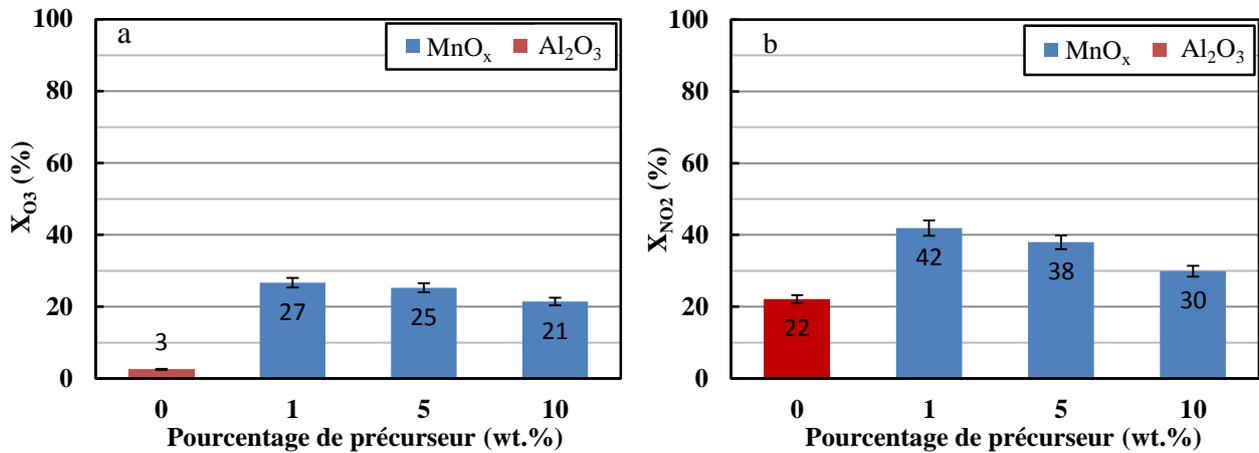


Figure II-29 : (a) X_{O₃} et (b) X_{NO₂} de γ-Al₂O₃ seule et 1, 5 et 10 wt.% MnO_x/Al₂O₃ (m = 2 g, HR = 60%).

Bien que le catalyseur CoO_x/Al₂O₃ ait montré de bonnes performances dans la décomposition de l'ozone et du NO₂, son application pratique pour l'air intérieur est plus risquée en raison de sa toxicité. Selon le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC), les composés de cobalt et de cobalt métalliques ont été classés comme cancérogènes potentiels pour l'homme depuis 1991 (révisée en 2006) pour des expositions par inhalation [187]. De plus, les différences d'efficacité d'élimination de l'ozone pour les trois catalyseurs à 5 wt.% sont peu significatives, de l'ordre de quelques pourcents. Pour ces raisons, le catalyseur retenu pour la suite de cette étude est le 5 wt.% MnO_x/Al₂O₃.

4.2. Catalyseurs MnO_x/Al₂O₃ modifiés en surface

Comme mentionné précédemment, les catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition utilisés dans cette étude sont hydrophiles. Ceci est principalement dû à la présence de groupes hydroxyles sur la surface de γ-Al₂O₃ et d'atomes d'oxygène introduits par les oxydes métalliques déposés. De ce fait, et comme l'ont montré les résultats expérimentaux précédents, la présence d'eau a un impact significatif et défavorable sur la performance de décomposition catalytique de l'ozone et du NO₂. Afin de limiter ce phénomène, différentes méthodes de greffage chimique, permettant de modifier le caractère hydrophile/hydrophobe des matériaux, ont été étudiées sur le catalyseur 5 wt.% MnO_x/Al₂O₃, comme décrit dans la partie « 2.3.2 Méthode de greffage chimique ». Cette partie a pour objectif d'étudier l'impact de la longueur des chaînes carbonées et la quantité d'agents modifiants sur l'efficacité du catalyseur.

4.2.1. Propriétés des catalyseurs modifiés

La Figure II-30 reporte les isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau pour le support γ-Al₂O₃ seul, le catalyseur MnO_x/Al₂O₃ non modifié et les catalyseurs modifiés en surface. Ces isothermes sont de type IV selon la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) [188]. Ce type d'isotherme est généralement associé aux matériaux mésoporeux, ce qui est

le cas de l'alumine mis en œuvre dans cette étude (Tableau II-14). La quantité d'eau adsorbée pour le catalyseur 5 wt.% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ non modifié est très légèrement supérieure à celle de l'alumine seule. Ce résultat démontre la présence d'interactions entre l'oxyde de manganèse et l'eau.

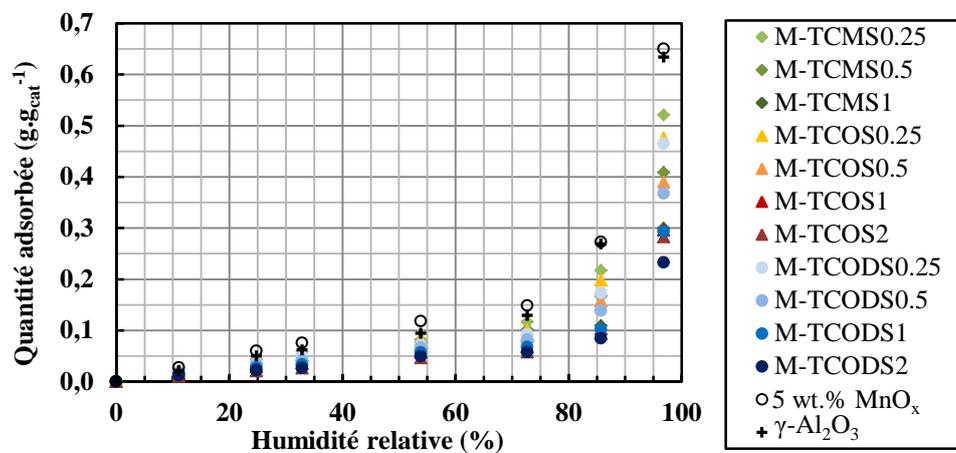


Figure II-30 : Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau des catalyseurs non modifiés, modifiés en surface et de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ seule à 30°C.

Les catalyseurs $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ modifiés en surface avec différents agents modifiants greffés sont désignés par M-agent modifiant-Q. Les agents modifiants sont TCMS, TCOS et TCODS, et les rapports (Q) de l'agent modifiant à la quantité de 5 wt.% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont de 0,25, 0,5, 1 et 2 $\text{mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Quelle que soit l'humidité relative, les capacités d'adsorption des catalyseurs modifiés sont inférieures à celles du support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et du catalyseur 5 wt.% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. En fonction de la modification (nature et quantité de l'agent modifiant), la diminution des capacités d'adsorption est plus ou moins significative. Par exemple, cette diminution est comprise entre 23 et 66% pour une humidité de 33%. La modification de surface permet donc de changer le caractère hydrophile du catalyseur. Les substituants de type TCAS possèdent trois parties distinctes : un groupe fonctionnel organique, un groupe de chaîne carbonée et un groupement hydrolysable. Des liaisons covalentes stables peuvent être créées entre les groupements hydrolysables et les groupements hydroxyles du support, principalement issus du premier traitement au méthanol. La diminution de la surface disponible pour les interactions eau/support, substitués par des groupements hydrophobes, limite la formation de liaisons entre l'eau et le support [128]. En outre, la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la longueur de chaîne carbonée et de la quantité d'agent modifiant, et plus particulièrement pour des humidités relatives élevées.

Concernant la longueur de la chaîne carbonée, des résultats similaires ont été obtenus par Esmailirad *et al.* [128], qui ont étudié des substrats d'alliage d'aluminium. Ces mêmes auteurs discutent du second effet de ce type de méthodes : le greffage d'agents modifiants peut entraîner un encombrement stérique, celui-ci est d'autant plus important que la quantité d'agent modifiant et la longueur de leurs chaînes carbonées augmentent. Dans notre étude, ce phénomène a été étudié grâce à la détermination surface spécifique BET et la distribution du volume des pores.

La surface spécifique BET et la distribution du volume des pores sont résumées dans le Tableau II-14. Il convient de noter que le support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est essentiellement mésoporeux (pores variant de 2 à 50 nm). Le volume de micropores (pores < 2 nm), inférieur à 1% du volume poreux total est négligeable. Avec une quantité croissante d'agent modifiant, la surface spécifique et les volumes poreux diminuent. Les surfaces spécifiques des catalyseurs modifiés en surface sont égales

à 232, 207 à 138 m².g⁻¹ pour des rapports Q de TCOS de 0,25, 0,5 à 1 mmol.g_{cat}⁻¹, respectivement. Ces surfaces spécifiques sont significativement inférieures à celles du catalyseur non modifié (240 m².g⁻¹) et de l'alumine (250 m².g⁻¹). La même tendance devrait être observée pour les autres agents modifiants. Ces diminutions, attribuées à l'encombrement stérique des agents modifiants, expliquent également la diminution de la capacité d'adsorption.

Tableau II-14 : Surface spécifique BET et distribution du volume des pores.

	γ -Al ₂ O ₃	5 wt.% MnO _x /Al ₂ O ₃	M-TCOS0.25	M-TCOS0.5	M-TCOS1
BET (m ² .g ⁻¹)	250	240	232	207	138
Volume des micropores (cm ³ .g ⁻¹)	0,006	0,004	0,001	0,001	0,001
Volume des mésopores (cm ³ .g ⁻¹)	0,640	0,586	0,542	0,486	0,322

4.2.2. Modélisation isotherme d'adsorption eau/matériau

Les isothermes d'adsorption des différents matériaux ont été modélisées. Le modèle retenu pour la modélisation d'isotherme de type IV est le modèle BET, modèle permettant de décrire une adsorption multicouche. L'expression de la quantité adsorbée sur le matériau est la suivante :

$$\frac{1}{w[(P_s/P_v)-1]} = \frac{c-1}{w_m c} \left(\frac{P_v}{P_s} \right) + \frac{1}{w_m c} \quad (\text{Equation II-5})$$

où w est la quantité adsorbée (g.g⁻¹), w_m est la quantité adsorbée sur la monocouche (g.g⁻¹), P_v et P_s sont respectivement la pression de vapeur et la pression de vapeur saturante (Pa). c est la constante BET qui est définie comme suit :

$$c = \exp\left(\frac{\Delta H_1 - \Delta H_L}{RT}\right) \quad (\text{Equation II-6})$$

où ΔH₁ est la chaleur d'adsorption de la monocouche et ΔH_L est la chaleur d'adsorption des couches supérieures (J.mol⁻¹).

Comme le montre la Figure II-31, le modèle BET permet d'obtenir des représentations relativement correctes. Seules les quantités adsorbées pour des fortes humidités relatives, et donc pressions relatives élevées, restent complexes à décrire.

Le Tableau II-15 synthétise les constantes identifiées pour l'ensemble des matériaux. A l'exception du catalyseur TCOS2, les résultats sont cohérents avec les observations et les conclusions précédentes. En effet, l'ajout d'oxyde de manganèse augmente sensiblement la quantité adsorbée sur la monocouche, les interactions matériau monocouche, bien qu'à prendre avec prudence du fait des incertitudes, semblent supérieures pour le matériau avec oxyde métallique. Ce résultat est en accord avec la nature hydrophile de cet oxyde.

Avec la modification de surface, la quantité adsorbée sur la monocouche diminue. Elle diminue également avec la quantité d'agent modifiant mis en œuvre. Ceci confirme l'effet de l'encombrement stérique discuté dans le paragraphe précédent.

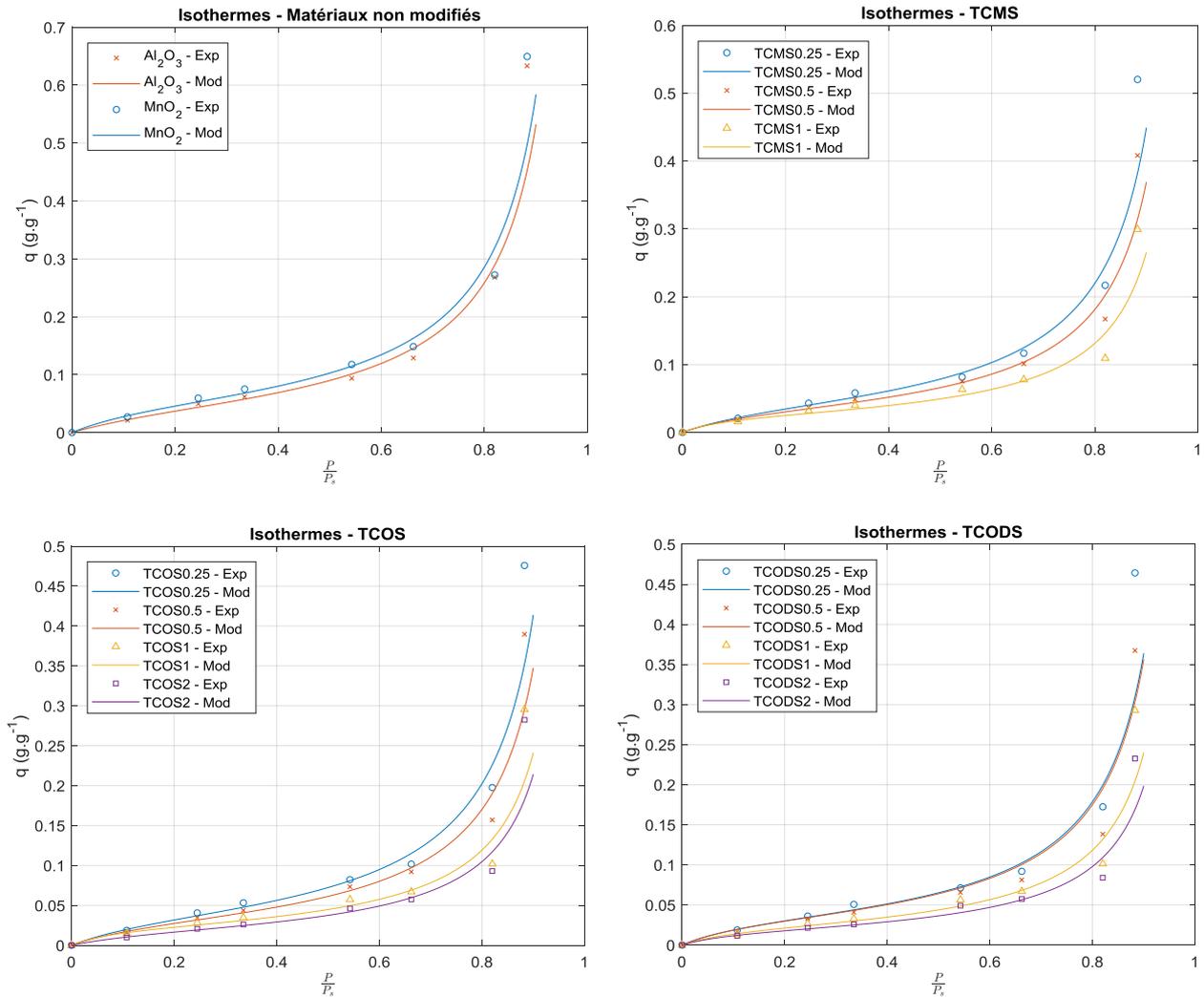


Figure II-31 : Isothermes d'adsorption des différents matériaux : modélisation et expérience.

Tableau II-15 : Paramètres BET identifiés pour des matériaux.

Rapport Q		0	0,25	0,5	1	2
Al_2O_3	w_m	0,054	\	\	\	\
	c	4,7	\	\	\	\
$\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	w_m	0,059	\	\	\	\
	c	6,4	\	\	\	\
TCMS	w_m	\	0,05	0,04	0,03	\
	c	\	6,1	7,3	11,5	\
TCOS	w_m	\	0,04	0,03	0,02	0,02
	c	\	6,0	6,5	11,4	6,1
TCODS	w_m	\	0,04	0,03	0,02	0,02
	c	\	7,5	8,9	9,2	9,7

Pour finir, avec l'augmentation de la quantité d'agent modifiant, la constante BET augmente. Ici encore, bien qu'il faille prendre ces résultats avec prudence, ce résultat semble indiquer une plus

grande affinité entre l'eau et le support. Il pourrait être expliqué par la sélectivité de la réaction de modification de surface qui n'impliquerait que des groupements ayant une affinité moindre avec l'eau.

4.2.3. Performance de décomposition catalytique à 60% HR

Ce paragraphe présente l'activité catalytique du catalyseur 5 wt.% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ modifié en surface pour une humidité relative de 60%. L'activité catalytique des catalyseurs 5 wt.% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ non modifié et modifiés en surface est présentée sur la Figure II-32.

Concernant l'ozone, pour des quantités d'agents modifiant inférieures ou égales à $1 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ et quel que soit l'agent modifiant, l'activité catalytique est significativement supérieure à celle du catalyseur non modifié. Elle est doublée pour un rapport Q égale à $0,25 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$. La diminution du caractère hydrophile du catalyseur permet donc de limiter les phénomènes de compétition entre l'adsorption de l'eau et la dégradation catalytique de l'ozone. Pour un rapport Q égal à 2, l'activité du catalyseur M-TCOS est environ égale à celle du catalyseur non modifié, celle du catalyseur M-TCODS est proche de zéro.

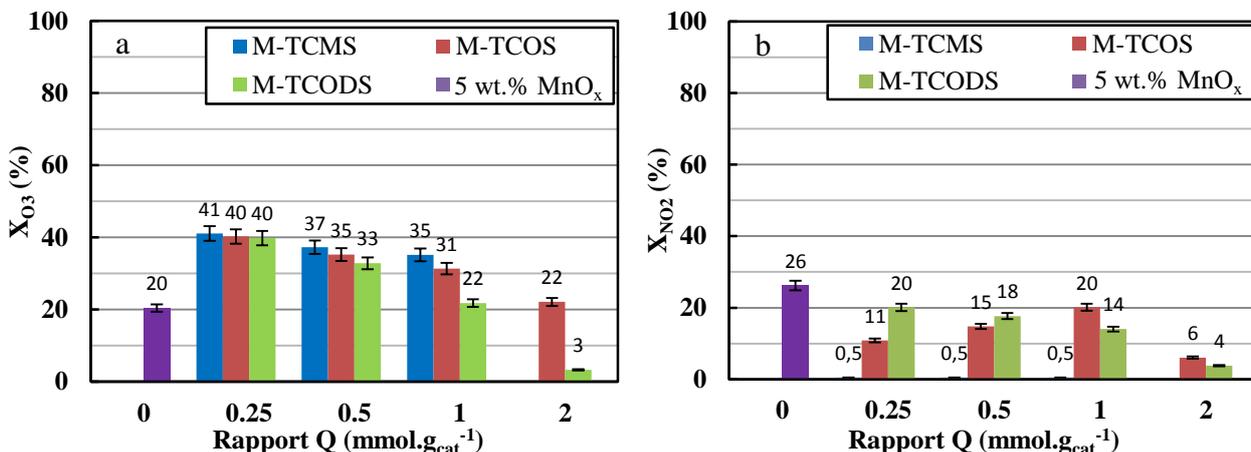


Figure II-32 : (a) X_{O_3} et (b) X_{NO_2} pour 5 wt.% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ non modifié et modifiés en surface ($m = 2 \text{ g}$, $\text{HR} = 60\%$).

Un ajout trop important d'agent modifiant est défavorable à la conversion de l'ozone. Lorsque le rapport Q passe de 0,25 à $1 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$, l'efficacité vis-à-vis de l'ozone diminue de 41 à 35% pour M-TCMS, de 40 à 31% pour M-TCOS et de 40 à 22% pour M-TCODS (Tableau II-16). La plus forte diminution de l'activité est obtenue pour la trichloro(octadécyl)silane (TCDOS) possédant la chaîne carbonée plus longue (Figure II-33).

La diminution de l'activité catalytique vis-à-vis de l'ozone avec l'augmentation du rapport Q peut être expliquée par l'encombrement stérique. En effet, comme cela a été discuté dans la partie précédente pour le catalyseur TCOS, la surface spécifique diminue avec l'augmentation de ce rapport. Cet effet est particulièrement significatif pour un rapport Q égal à 1. Bien que l'étude de l'évolution des structures des catalyseurs TCMS et TCODS n'ait pas été réalisée, il est très probable que les évolutions des surfaces spécifiques et des volumes poreux soient identiques. De plus, avec l'augmentation des longueurs de chaînes carbonées, une augmentation de ces effets d'encombrement stérique peut être raisonnablement attendue.

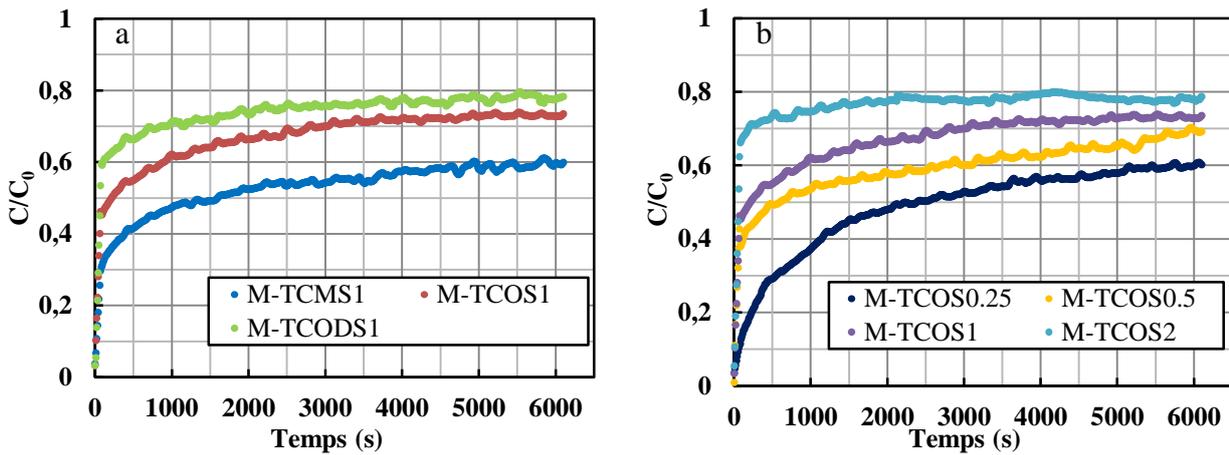


Figure II-33 : Effets de (a) la longueur de la chaîne et (b) la quantité d'agent modifiant sur les profils temporels de la concentration adimensionnelle en O₃ pour 5 wt.% MnO_x/Al₂O₃ modifiés en surface (m = 2 g, HR = 60%).

Tableau II-16 : Résumé de l'efficacité d'élimination d'ozone et de NO₂ pour différents catalyseurs à 60% HR.

Matériel	X _{O₃} (%)	X _{NO_x} (%)
5 wt.% NiO _x /Al ₂ O ₃	10	29
5 wt.% CoO _x /Al ₂ O ₃	20	50
5 wt.% MnO _x /Al ₂ O ₃	20	26
M-TCMS0.25	41	0 ^(a)
M-TCMS0.5	37	0 ^(a)
M-TCMS1	35	0 ^(a)
M-TCOS0.25	40	11
M-TCOS0.5	35	15
M-TCOS1	31	20
M-TCOS2	22	6
M-TCODS0.25	40	20
M-TCODS0.5	33	18
M-TCODS1	22	14
M-TCODS2	3	4

a : X_{NO_x} négligeable, qui sont considérés dans l'intervalle d'incertitude de mesure.

Les catalyseurs MnO_x/Al₂O₃ modifiés en surface avec différents agents modifiants greffés sont désignés par M-agent modifiant-Q. Les agents modifiants sont TCMS, TCOS et TCODS, et les rapports (Q) de l'agent modifiant à la quantité de 5 wt.% MnO_x/Al₂O₃ sont de 0,25, 0,5, 1 et 2 mmol.g_{cat}⁻¹.

Concernant le NO₂, l'ajout d'un agent modifiant, même en faible quantité, diminue l'activité catalytique du 5 wt.% MnO_x/Al₂O₃ (Figure II-32(b)). Cette diminution est particulièrement significative pour l'agent modifiant TCMS : aucune efficacité n'a pu être mesurée. Ici encore, ces résultats pourraient s'expliquer par l'influence négative des agents modifiant du fait de l'encombrement stérique. Cependant, cette explication semble en contradiction avec l'augmentation de l'activité catalytique lorsque le rapport Q augmente pour le catalyseur M-TCOS. De la même

manière, cette explication est en contradiction avec la meilleure efficacité du catalyseur M-TCODS par rapport aux catalyseurs M-TCMS et M-TCOS pour les rapports Q égaux à 0,25 et 0,5 mmol.g_{cat}⁻¹. Différentes hypothèses peuvent expliquer cette diminution d'efficacité. D'une part, le support (γ -Al₂O₃) semble avoir une efficacité non négligeable sur la dégradation du NO₂. Le recouvrement de la surface de ce dernier par les agents modifiant pourrait donc grandement limiter les interactions support/NO₂. D'autre part, si les mécanismes de dégradation du NO₂ en présence d'eau sont confirmés, ils seront également limités du fait de la plus grande hydrophobicité du support, et donc d'une présence d'eau moins importante. Il conviendra cependant d'approfondir ces études pour confirmer les mécanismes amenant ces diminutions d'efficacité.

4.3. Conclusion

Dans cette partie, une série de catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition a été préparée par une méthode d'imprégnation sous vide pour la décomposition de l'ozone et des NO_x, qui sont considérés comme des sous-produits toxiques formés dans le plasma. Les effets des différents pourcentages de précurseur pour différents catalyseurs sur l'efficacité d'élimination d'ozone et de NO_x ont été étudiés, ainsi que l'influence de l'humidité. Les résultats ont montré des effets significatifs et défavorables de l'humidité sur la performance de décomposition catalytique. Afin de pallier cette limitation, une méthode de greffage chimique a été réalisée avec différents agents modifiants de TCAS afin de rendre hydrophobe le catalyseur. Les conclusions suivantes peuvent être tirées à partir des résultats obtenus :

- Dans des conditions sèches, les catalyseurs préparés avec un précurseur à 5 wt.% présentent la meilleure activité catalytique, efficacité attribuée à un optimum entre surface spécifique et la quantité de précurseur élevées. Les différences observées pour les efficacités de conversion de l'ozone et du NO₂ entre les différents métaux de transition sont négligeables.
- Lorsque l'humidité relative augmente de < 2 à 60%, les efficacités diminuent de manière très significative, ce qui peut être attribué à l'adsorption compétitive avec les molécules d'eau. A une humidité élevée, l'activité catalytique de MnO_x/Al₂O₃ reste relativement stable pour la décomposition de l'ozone et CoO_x/Al₂O₃ présente la meilleure efficacité pour la décomposition du NO₂. Ce résultat pourrait amener à l'étude d'un catalyseur d'oxyde binaire MnO_x-CoO_x, qui pourrait simultanément améliorer l'activité catalytique pour la décomposition de l'ozone et du NO₂.
- Le traitement de modification de surface permet de modifier l'hydrophobicité du catalyseur 5 wt.% MnO_x/Al₂O₃ et la performance de décomposition pour l'ozone. Le catalyseur modifié avec la chaîne carbonée la plus courte et le rapport Q le plus faible étudié dans cette étude a permis d'obtenir la meilleure performance de décomposition catalytique pour l'ozone. L'efficacité de la conversion de l'ozone est égale à 41% pour une humidité égale à 60% alors qu'elle était limitée à 20% pour le catalyseur non modifié.
- Au contraire, l'efficacité pour le NO₂ est plus faible quel que soit le catalyseur modifié considéré. Ce résultat nécessitera des études complémentaires afin de comprendre les mécanismes amenant à cette diminution significative.

5. Couplage plasma-catalyseur pour la dégradation du toluène

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

Tableau II-17 : Conditions opératoires et environnementales dans l'installation expérimentale.

Paramètres opératoires	Valeur
Température (°C)	22 ± 2
HR (%)	30 et 50
Polarité de la décharge	Positive
Tension (kV)	10 ± 0,1
Intensité (mA)	1,4
Débit de gaz dans l'électrofiltre ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	150
Concentration en toluène (ppbv)	500
Masse de catalyseur (g)	5
Débit de gaz dans le RCF ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$)	5 ± 0,05
Vitesse du gaz dans le RCF ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	0,18 ± 0,005
Temps résidentiel dans le RCF (s)	0,14 ± 0,005

L'essai 1 consiste en l'étude des deux catalyseurs seuls ; les essais 2 et 3 mettent en œuvre le couplage plasma-catalyseur (Tableau II-18). L'essai 3, réalisé avec le catalyseur modifié en surface, a été répété trois fois dans des conditions identiques pour évaluer la reproductibilité de nos résultats. L'essai 3c a été réalisé pour un temps long de 52 heures afin d'étudier la sévérité de la désactivation du catalyseur. Cet essai était également destiné à identifier les produits réactionnels en sortie du catalyseur, mais suite à une panne du GC-MS les analyses n'ont pas pu être faites.

Tableau II-18 : Conditions opératoires des essais de dégradation du toluène.

N°	Entrée décharge couronne		Décharge positive (kV)	Entrée catalyseur		Catalyseur $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	Durée de l'essai (heures)
	Toluène (ppbv)	HR (%)		Ozone (ppbv)	NO_2/NO (ppbv)		
1a 1b	$C_0 \approx 500$	50	0	ambient	ambient	non modifié modifié en surface	2,5
2a 2b	$C_0 \approx 500$	50	10	710	non mesurés	non modifié modifié en surface	11
3a 3b 3c	$C_0 \approx 500$	30	10	760 820 850	75/14 73/12 76/9	modifié en surface	12 24 52

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

Afin de distinguer les mécanismes dus au seul catalyseur des mécanismes résultant des possibles effets de synergie catalyseur-plasma, l'essai 1 consiste à étudier la dégradation du toluène sur le catalyseur seul. L'électrofiltre n'étant pas en fonctionnement, l'ozone et les NO_x sont présents à une concentration représentative de l'air ambiant, proche des seuils de détection des analyseurs et ne peuvent donc intervenir qu'à la marge dans la disparition du toluène. L'évolution de la concentration adimensionnelle en COVT en sortie du catalyseur est présenté sur la Figure II-34 pour les deux catalyseurs (essais 1a et 1b) ; C₀ est la concentration d'entrée en toluène (500 ppbv). Le Tableau II-19 reporte les efficacités atteintes en fin d'essai.

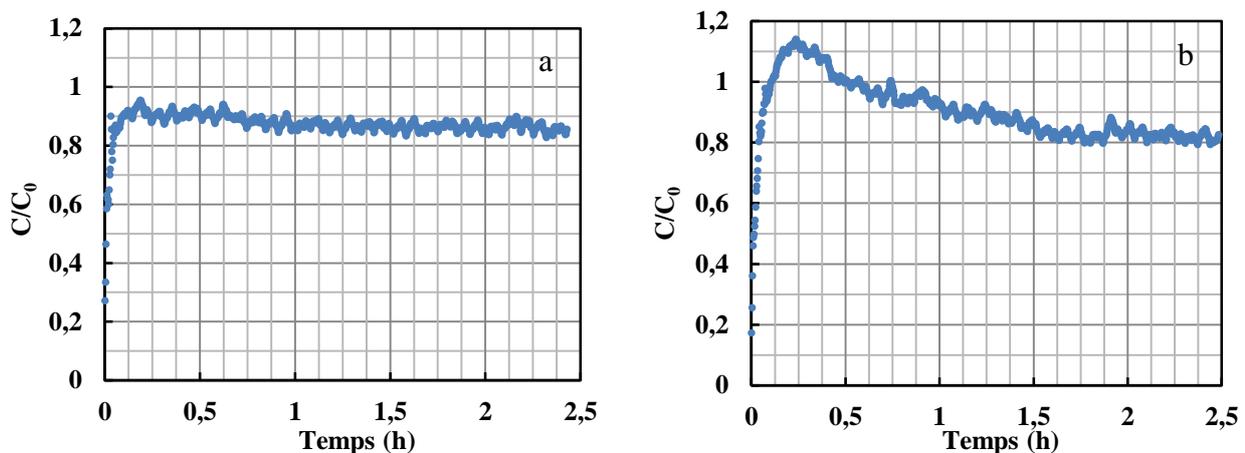


Figure II-34 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en COVT en sortie du catalyseur seul pour 5 g de (a) MnO_x/Al₂O₃ non modifié et (b) MnO_x/Al₂O₃ modifié en surface (essais 1).

Tableau II-19 : Concentrations en COVT pour le catalyseur seul à 50% HR.

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

En présence du catalyseur non modifié en surface, la concentration en COVT en sortie croît rapidement pour atteindre une valeur stable dans le temps (Figure II-34). Ce profil est en accord avec le comportement d'une réaction catalytique. Au contraire, pour le catalyseur modifié, la concentration en sortie du réacteur augmente rapidement au début de l'essai. Elle dépasse la concentration en entrée d'environ 15% avant de décroître lentement et d'atteindre une valeur d'équilibre proche de celle mesurée avec le catalyseur non modifié. Ce comportement peut être attribué à un dégazage du catalyseur modifié. En effet, durant sa préparation, le catalyseur est immergé dans une solution d'hexane pour réaliser la modification de surface. Malgré le conditionnement du matériau avant les essais (dégazage thermique), il est probable que des traces d'hexane soient encore présentes sur le matériau. Avec le passage de l'air humide sur le catalyseur, les molécules d'eau pourraient se substituer à l'hexane (adsorption compétitive, déplacement d'équilibre) et ainsi provoquer l'émission de COV.

Concernant les efficacités de traitement, pour une concentration en entrée de 500 ppbv et une humidité de 50%, le taux d'oxydation des COVT est de 14 et 17% pour le MnO_x/Al_2O_3 non modifié et modifié. Les efficacités sont donc quasiment identiques. Ces efficacités de dégradation sont relativement faibles en comparaison de celles obtenues par d'autres auteurs avec des catalyseurs de même type, c'est-à-dire à base de la manganèse [16,86,189–191]. Cette différence est principalement attribuée à la température de travail. En effet, les résultats des études mentionnées sont obtenus pour des températures de l'ordre de 200°C, comme illustré sur la Figure II-35. Le deuxième paramètre opératoire défavorable dans notre cas est le temps de séjour dans le RCF qui est de 0,14 s, temps inférieur à ceux mis en œuvre durant les autres études, pour lesquelles il est au moins de 0,42 s.

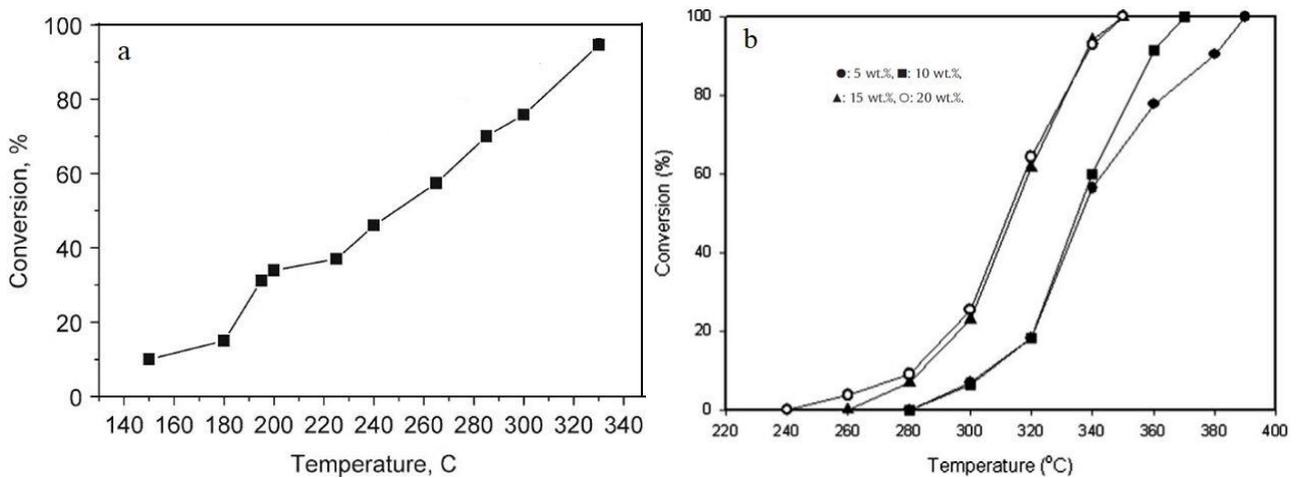


Figure II-35 : Dégradation du toluène en fonction de la température par (a) 7 wt.% MnO_2/Al_2O_3 [189] et (b) différents pourcentages de MnO_2/Al_2O_3 [191].

5.2. Etude du couplage plasma-catalyseur

5.2.1. Ozone et COVT

Cette partie présente les essais 2 et 3 réalisés avec le couplage plasma-catalyseur. L'électrofiltre est en fonctionnement avec une décharge positive ; il y a donc une présence d'ozone, de NO_2 et de NO en entrée du catalyseur.

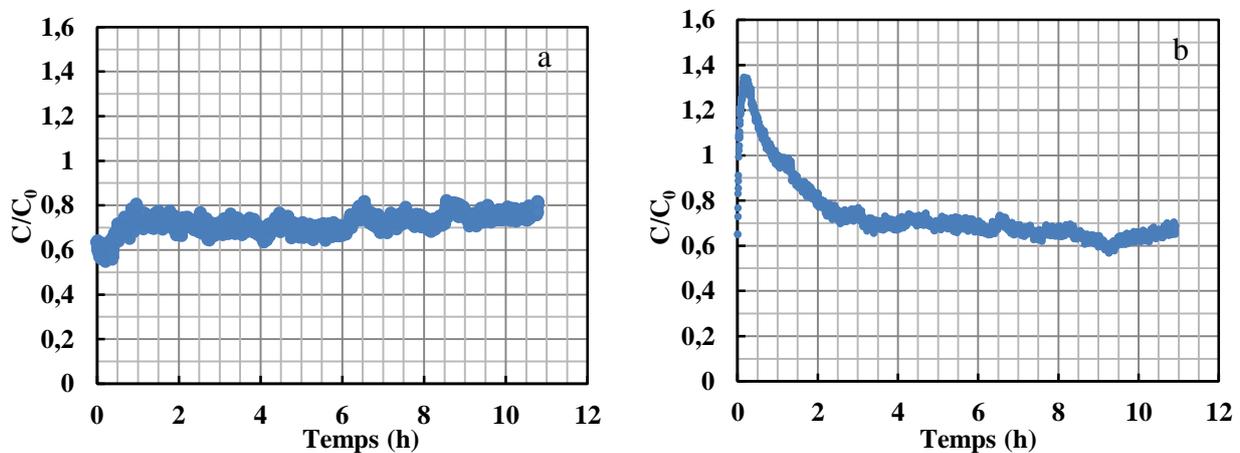


Figure II-36 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en COVT en sortie du couplage plasma-catalyseur pour 5 g de (a) MnO_x/Al_2O_3 non modifié et (b) MnO_x/Al_2O_3 modifié (essais 2).

L'évolution des concentrations adimensionnelles en COVT et en O₃ en sortie du procédé pour les essais 2a et 2b sont présentés sur la Figure II-36 et la Figure II-37. Pour le calcul des concentrations adimensionnelles, la concentration C₀ est celle mesurée en entrée du procédé pour le toluène (500 ppbv) ; pour l'ozone, elle est égale à celle mesurée en entrée du RCF (710 ppbv pour l'essai 2).

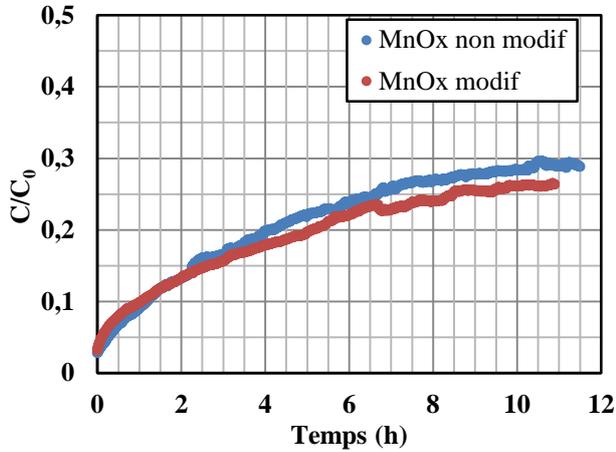


Figure II-37 : Evolution de la concentration adimensionnelle en O₃ en sortie du couplage plasma-catalyseur pour 5 g de MnO_x/Al₂O₃ (essais 2).

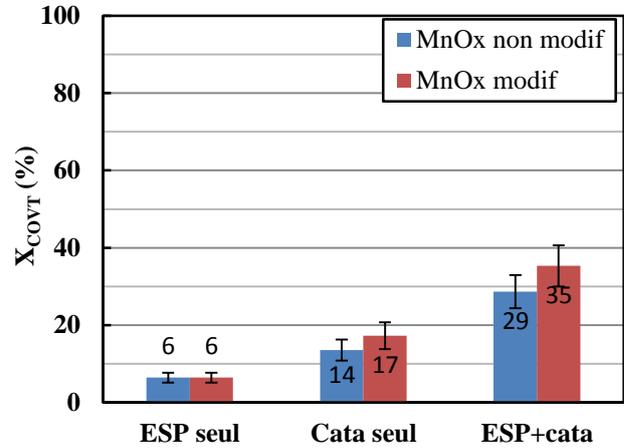


Figure II-38 : X_{COVT} pour 5 g de MnO_x/Al₂O₃ (essais 1 et 2).

Pour les COVT, les profils temporels sont identiques à ceux décrits précédemment (Figure II-36). En effet, alors que la concentration en sortie du catalyseur non modifié se stabilise rapidement, le phénomène de dégazage du catalyseur modifié est une nouvelle fois observé pour le catalyseur modifié. Ce phénomène semble plus intense que pour le catalyseur seul : la concentration de sortie atteint 1,4 fois la concentration d'entrée et elle est égale à la concentration d'entrée après 1 heure de fonctionnement environ. Ceci peut s'expliquer par un conditionnement un peu moins bon du catalyseur. Au bout de 11 heures et avec le catalyseur modifié en surface la concentration en toluène ne semble pas encore s'être stabilisée ; ce point sera discuté ultérieurement.

Pour la décomposition de l'ozone (Figure II-37), l'état stationnaire n'est pas atteint en fin d'essai pour les deux catalyseurs. Par ailleurs, la très faible différence d'efficacité entre les deux catalyseurs est surprenante : le taux d'élimination de l'ozone (X_{O_3}) à 11h est de 74% pour le modifié contre 71% pour le non modifié. Pour rappel, en absence de toluène, le taux d'élimination de l'ozone avec 2 g de catalyseur et une humidité de 60% était de 41% pour le M-TCMS0.25 et de 20% pour le 5 wt.% MnO_x/Al₂O₃ (Tableau II-16). Ceci pourrait être expliqué par la concentration en ozone en entrée du RCF qui était environ 10 fois supérieure. La différence d'humidité ne semble pas pouvoir être la cause car les isothermes d'adsorption de l'eau révèlent peu de différence entre 50 et 60% d'humidité (Figure II-30). La raison la plus plausible est le nettoyage thermique qui pourrait réduire la quantité d'agent modifiant (ex : casser la liaison covalente, enlever l'agent modifiant déposé).

La Figure III-41 reporte le taux d'oxydation des COVT (X_{COVT}) dans l'ESP seul, dans le catalyseur seul et dans le procédé couplé. Au passage de l'électrofiltre, le taux d'oxydation des COVT est faible, environ 6%. Cette valeur est en accord avec les résultats obtenus en tension positive avec une densité d'énergie de 5,6 J.L⁻¹ et présentés dans la partie « 3.3.3.1. Polarité de la décharge ». La diminution de la concentration au passage de l'adsorbant utilisé seul sans ozone est de 14% pour le

non modifié et 17% pour le modifié (Tableau II-19). Un calcul rapide permet l'estimation de l'efficacité des deux procédés en série s'il n'y a pas d'interactions entre eux :

$$\eta_{\text{couplage}} = 1 - (1 - \eta_{\text{ESP}}) \cdot (1 - \eta_{\text{adsorbant}}) \quad \text{Equation II-7}$$

Les efficacités ainsi calculées sont de 19% pour le catalyseur non modifié et de 22% pour le catalyseur modifié. Ce calcul suppose que l'efficacité du catalyseur ne soit que peu impactée par la diminution de 6% de la concentration en toluène en entrée. Le couplage plasma-catalyseur permet, quant à lui, d'atteindre des efficacités d'élimination de 29% et 35% pour le catalyseur non modifié et modifié, respectivement. Des effets de synergie peuvent donc être suspectés entre le plasma et le catalyseur.

Les essais 3a, 3b et 3c réalisés à 30% d'humidité avec le catalyseur modifié ont permis de vérifier la bonne répétabilité de nos tests et de constater que même au bout de 52 heures, le régime permanent n'est pas atteint. La Figure II-39 reporte les profils temporels des concentrations en COVT et en O₃ pour l'essai 3b. A 12 heures, la rupture des courbes est due à la coupure nocturne (arrêt de 14 heures environ).

Après 24 heures de réaction, la concentration en ozone en sortie du couplage continue d'augmenter alors que celle en COVT continue de décroître ; le même résultat est obtenu au bout de 52 heures. L'augmentation de l'ozone au cours du temps est attribuée à une désactivation lente du catalyseur. Par contre, la diminution des COVT peut-être mise en relation avec l'augmentation de la concentration en ozone : plus la concentration en ozone en sortie du catalyseur est importante, plus le taux d'oxydation des COVT dans le catalyseur est élevé (Figure II-40) ; ceci confirmerait la participation de l'ozone dans les mécanismes de dégradation des COV dans le catalyseur. Lors de l'interruption nocturne (à 12 heures), on observe une rupture de la courbe de concentration en ozone qui est due à la libération de sites actifs due à la désorption de certains composés durant la nuit. La concentration en COVT augmente pouvant alors confirmer le lien existant entre les COVT et l'ozone.

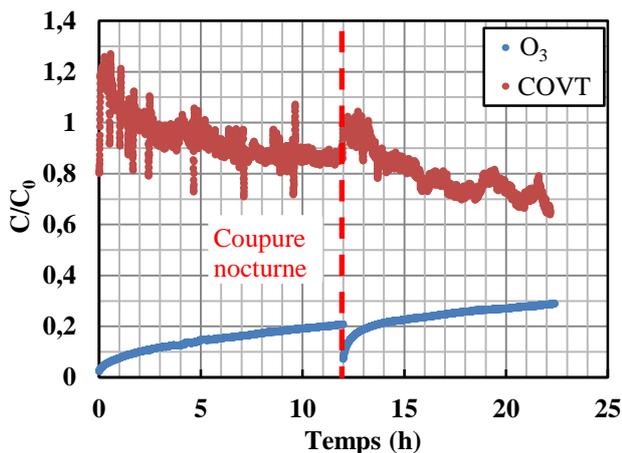


Figure II-39 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en O₃ et COVT en sortie du couplage (essai 3b).

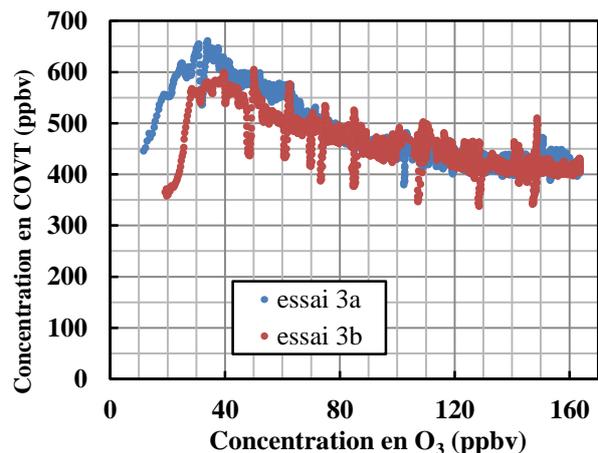


Figure II-40 : Concentration en COVT en fonction de la concentration en O₃ en sortie du couplage (essais 3a et 3b).

Les concentrations en polluants en sortie du couplage plasma-catalyseur sont résumées dans le Tableau II-20.

Tableau II-20 : Concentrations des principaux polluants en sortie du couplage plasma-catalyseur.

N°	Entrée décharge couronne		Catalyseur MnO _x /Al ₂ O ₃	Efficacité totale (%)			Durée de l'essai (heures)
	Toluène (ppbv)	HR (%)		COVT	O ₃	NO _x	
2a	≈ 500	50	non modifié	29	71	non mesuré	11
2b			modifié	35	74	non mesuré	
3a	≈ 500	30	modifié	13	78	20	12
3b				34	71	18	24
3c				43	64	18	52

Van Durme *et al.* [122] ont également étudié la dégradation du toluène avec un couplage plasma-catalyseur (en post-traitement). Dans leur étude, une décharge couronne en polarité positive est couplée avec différents catalyseurs, à base de métaux nobles (Pd) et à base d'oxyde de métaux de transition (Fe, Cu et Mn), pour dégrader du toluène à une concentration de 500 ppbv pour une humidité relative de 50%. La masse de catalyseur mise en œuvre est égale à 15 g. Pour une densité d'énergie de 5,6 J.L⁻¹, identique à la nôtre, les auteurs ont obtenu des efficacités de dégradation du toluène inférieures à 35% pour tous les catalyseurs.

Bien que généré en polarité positive, le plasma ne permet pas une dégradation efficace du toluène, molécule complexe à dégrader du fait de son noyau benzénique, il produit de nombreuses espèces réactives à longue durée de vie telles que l'ozone, des molécules d'azote métastable, les radicaux hydroxyles. Ces composés sont connus pour favoriser la dégradation des composés organiques sur certains catalyseurs [89–91,122]. Huang *et al.* [91] ont comparé le taux de conversion du toluène sur un catalyseur Mn₂O₃ placé en aval d'un plasma (post-traitement) avec celui obtenu sur le même catalyseur disposé en aval d'un générateur d'ozone. Les auteurs ont obtenu un taux de conversion du toluène quasiment identique dans les deux cas. Ils ont également observé que le taux de conversion augmente avec la concentration initiale en ozone. Ceci confirme que l'ozone contribue aux mécanismes de dégradation du toluène dans le catalyseur. Huang *et al.* [91] ont proposé un mécanisme pour la décomposition catalytique du toluène en présence d'ozone sur le catalyseur Mn₂O₃ (Figure II-41) : le toluène adsorbé sur le catalyseur est oxydé par l'atome d'oxygène, issu de la décomposition catalytique de l'ozone. Futanura *et al.* [144] suggèrent, quant à eux, que la décomposition catalytique de l'ozone forme de l'oxygène actif O(³P), atome à l'état fondamental, qui participe à la dégradation du toluène. Cependant, comme le soulignent Huang *et al.* [91], la durée de vie de cette espèce n'étant que de quelques dizaines de nanosecondes, il est peu probable qu'elle intervienne.

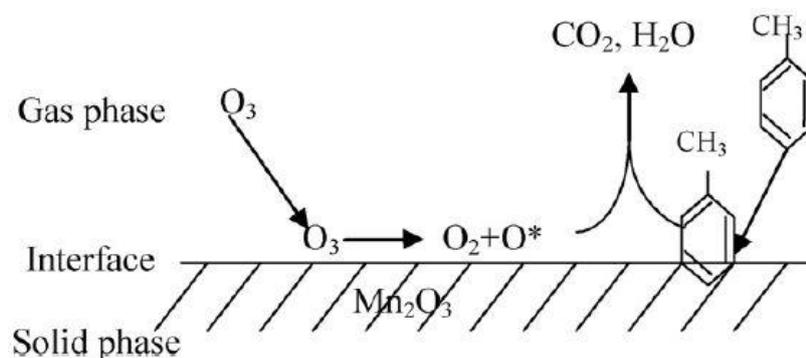


Figure II-41 : Mécanisme de la décomposition catalytique du toluène et de l'ozone sur le catalyseur Mn₂O₃ [91].

La Figure II-42 représente les spectres infrarouges de 7 échantillons de catalyseur : le support ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), le 5 wt.% $\text{MnO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ avant et après l'essai 2, le M-TCMS0.25 avant et après les essais 3 (12 h, 24 h et 52 h). Le spectre infrarouge de l'alumine montre des bandes à 3652 cm^{-1} et 3545 cm^{-1} attribuées aux liaisons -OH [192], ainsi que des bandes à 1026 cm^{-1} et 984 cm^{-1} correspondant au groupement $\text{AlO}(\text{OH})$ [193]. Cela corrobore la thèse de Burtin [147] ainsi que notre proposition de mécanisme de greffage. Après greffage du TCMS, des bandes à 2972 cm^{-1} , 2894 cm^{-1} et 1271 cm^{-1} correspondant aux vibrations des liaisons C-H, confirmant la présence du TCMS sur notre support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La présence de la bande à 1129 cm^{-1} (liaison C-O) pour les catalyseurs greffés en fin de traitement montre une oxydation du groupement méthyle du TCMS par l'ozone. La bande est d'autant plus intense que la durée d'exposition est longue (12 h, 24 h et 52 h) ; ce qui indique un changement de nature de la surface des catalyseurs.

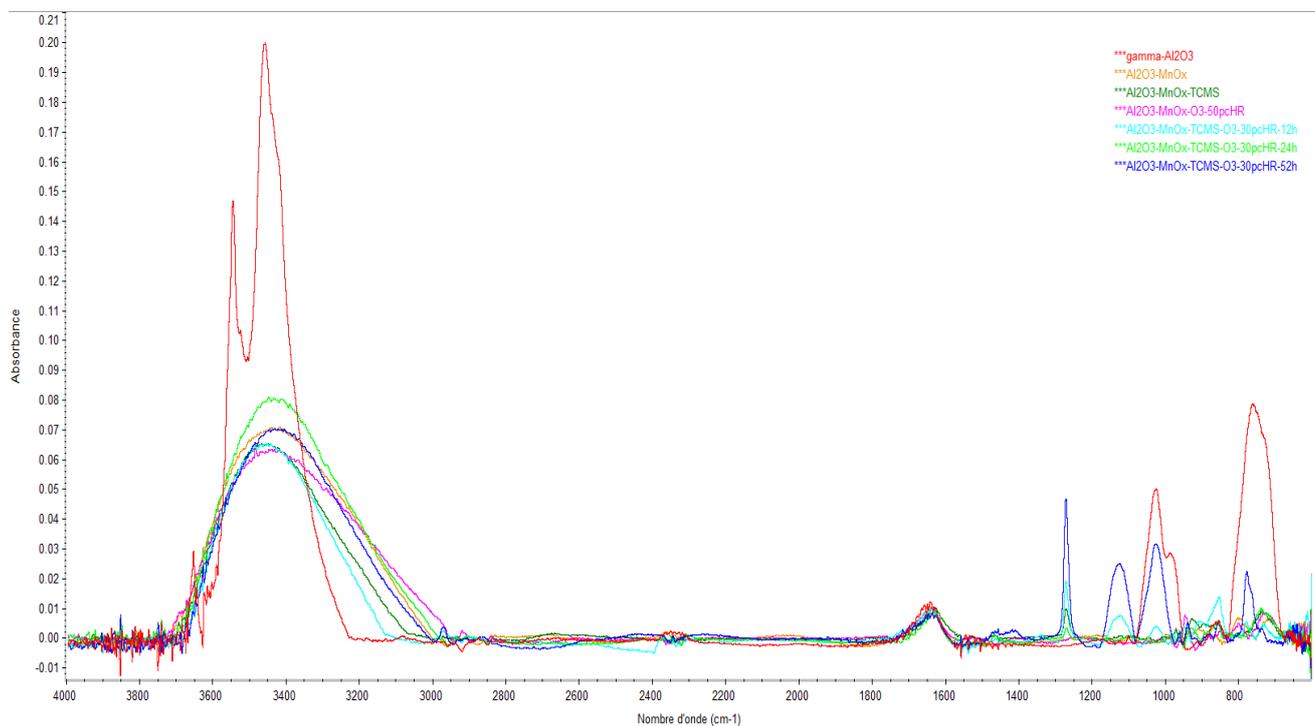


Figure II-42 : Spectre infrarouge du support et des catalyseurs 5 wt.% MnO_x modifiés et non modifiés avant et après l'ozonolyse.

Tableau II-21 : Nombre d'onde et la vibration correspondante.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Vibration	Référence
3652-3545	-OH	[192]
3459-3422	H_2O	[194]
2972-2894	C-H (rotation)	[194]
1638	H_2O	[194]
1271	C-H (élongation)	[194]
1129	C-O	[194]
1026-984	$\text{AlO}(\text{OH})$	[193]
	Mn-O	[195]
759	C-H (élongation)	[194]
	Vibrations présentes dans les alumines mais non attribuées	[147]

Le Tableau II-22 reporte la surface spécifique BET du catalyseur M-TCMS0.25 avant (0 h) et après les essais 3 pour trois durées d'exposition (12 h, 24 h et 52 h). La baisse de la surface spécifique BET confirme le changement de la surface des catalyseurs après l'ozonolyse catalytique.

Tableau II-22 : Surface spécifique BET du catalyseur M-TCMS0.25 avant et après les essais 3.

Durée d'exposition (h)	0	12	24	52
BET (m ² .g ⁻¹)	233 ± 1	227 ± 1	225 ± 1	226 ± 1

5.2.2. Oxydes d'azote

Les concentrations en entrée du RCF en NO₂ et NO sont égales à 73 et 12 ppbv. Comme pour l'ozone, les augmentations de concentration observées à 12 h correspondent à l'arrêt nocturne de l'essai. Contrairement aux essais effectués dans la partie précédente (4. Choix du catalyseur), une augmentation de NO peut être observée en début de l'essai (Figure II-43). Cette augmentation peut être corrélée à l'efficacité observée sur les NO₂. En effet, les mécanismes proposés précédemment proposent la réduction du NO₂ en NO. En présence d'ozone, et plus particulièrement lorsqu'il est à forte concentration, ce NO peut être oxydé en NO₂ : en conséquence, aucun NO n'avait pu être observé précédemment. Dans cette essai, la concentration en ozone étant moins importante, l'oxydation des NO générés l'est également, ils sont alors détectables en sortie du RCF. Au fur et à mesure de la désactivation des réactions réduisant les NO₂, la concentration en NO diminue. Le même comportement peut être observé après le redémarrage de l'essai : la dégradation du NO₂ est associée à l'augmentation de la concentration en NO.

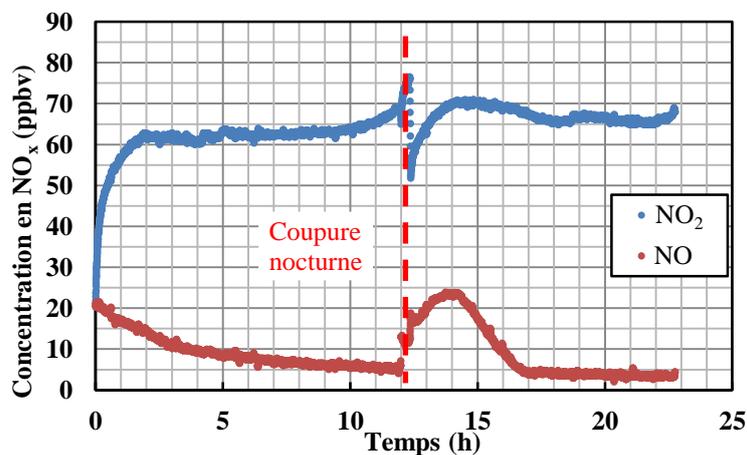


Figure II-43 : Profil temporel de la concentration adimensionnelle en NO_x en sortie du couplage (essai 3b).

5.3. Conclusion

L'étude du couplage plasma-catalyseur pour la décomposition conjointe de l'ozone et des oxydes d'azote issus du plasma et d'un COV, le toluène, est à ce jour un enjeu majeur pour la possible mise en œuvre de tels procédés dans des environnements réels. Suite à l'optimisation du catalyseur retenu pour cette étude, les conclusions suivantes peuvent être faites :

- Les catalyseurs à base d'oxyde de manganèse permettent d'obtenir des efficacités significatives pour la dégradation de l'ozone. Cette efficacité décroît dans le temps. Les mécanismes de désactivation devront être identifiés.
- Les efficacités de dégradation des COV par le plasma en tension positive sont faibles (de l'ordre de quelques pourcents). Celles du catalyseur de l'ordre d'une dizaine de pourcent. Cependant, le couplage des procédés permet d'obtenir des efficacités plus significatives. Des effets de synergie peuvent être envisagés et attribués aux effets de l'ozone sur le catalyseur.
- L'apport du greffage est discutable : bien que les efficacités de dégradation de l'ozone soit légèrement supérieures pour le catalyseur modifié, ce matériau est associé à une émission de COV. Aujourd'hui, cette émission est attribuée à l'émission de COV issus de la méthode de préparation du matériau.
- Les mécanismes de réduction du NO₂ en proposés semblent être confirmés par la présence de NO en sortie de catalyseur lorsque les concentrations en ozone sont faibles.

Le couplage plasma-catalyseur semble donc pertinent. Le catalyseur retenu dans cette étude peut cependant encore être optimisé : le greffage ne semble pas optimal, des mélanges de métaux de transition et nobles ou des supports moins hydrophiles pourraient être utilisés. Quoi qu'il en soit, cette étude devra être suivie d'une étude détaillée des cinétiques de dégradation des composés cibles en fonction des principaux paramètres opératoires et environnementaux (temps de séjour, concentrations, humidité). D'ailleurs, des tests sur un mélange de polluants des COV typiques de l'air intérieur devront être réalisés. Cette étude s'avèrera nécessaire pour étudier le dimensionnement d'un tel couplage pour une application en environnement réel et ainsi valider sa pertinence (consommation énergétique, quantité de catalyseur, durée de vie des catalyseurs...). Enfin, des critères (concentration, toxicité des polluants en sortie, nombre des intermédiaires identifiés, etc.) pourraient être établis pour mettre en œuvre la qualification de l'innocuité du procédé dans les applications réelles.

CHAPITRE III. DECHARGE COURONNE POUR LA FILTRATION DES PARTICULES

1. Introduction

Depuis quelques années, des ioniseurs mis en œuvre sous forme d'épurateurs autonomes sont commercialisés afin d'éliminer les particules fines dans les environnements intérieurs. Cependant, la formation et la condensation des amas de particules salissent et noircissent les surfaces où ils se déposent au fil du temps. De plus, la remise en suspension des particules déposées peut se produire suite aux activités humaines ou à d'autres forces externes. L'ajout d'un post-étage pour la collecte des particules chargées semble un moyen efficace d'éviter ce problème et d'éliminer définitivement les particules dans les environnements intérieurs. Le collecteur à plaques parallèles est largement utilisé dans les électrofiltres classiques à double étage en raison de sa perte de charge négligeable, de son faible coût d'exploitation et de sa durabilité élevée [196]. Dans le collecteur, les plaques adjacentes sont alternativement reliées à la haute tension et à la masse, de manière à former une différence de potentiel dans l'intervalle inter-plaques. Une fois les particules chargées par l'ioniseur, elles traversent le collecteur, migrent et se déposent sur les plaques collectrices en raison de la force électrostatique.

L'objectif est de concevoir un procédé de dépoussiérage innovant, qui pourra être introduit dans le système de ventilation d'un bâtiment ou en tant que système autonome. Ce procédé est constitué d'un premier étage d'ionisation et d'un deuxième étage de collecte sous forme de collecteur à plaques parallèles. Les dispositifs ont été caractérisés d'un point de vue électrique puis les concentrations en ozone émis quantifiées. Différentes expériences ont ensuite été effectuées afin d'explorer l'influence des paramètres opératoires et environnementaux, tels que la tension d'ionisation, la tension et la polarité de collecte, la longueur des plaques, la vitesse d'air, l'humidité, etc., sur l'efficacité de collecte des particules, ainsi que sur la production de l'ozone. Le but final est de concilier les différents paramètres pour créer un procédé qui présente le meilleur comportement visant au dépoussiérage dans l'air intérieur. Enfin, les performances de ce système seront comparées à celle d'un ESP classique à double étage contenant une ionisation sous forme de fil-plaque.

2. Dispositifs expérimentaux et techniques de caractérisation

2.1. Le pilote

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

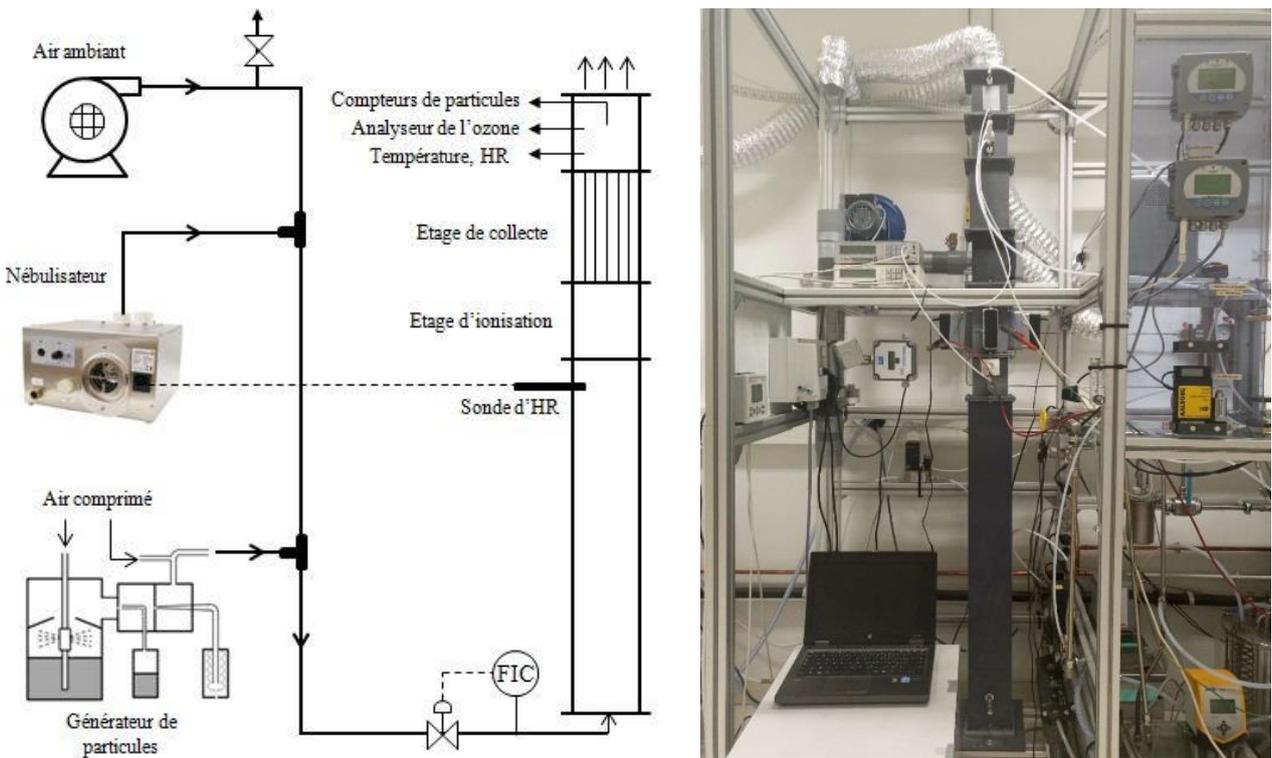


Figure III-1 : Schéma et photographie de l'installation expérimentale.

L'air de la pièce est utilisé comme gaz porteur et introduit par un ventilateur (MA18M2, Casals, Espagne) dans la canalisation. Un nébulisateur à ultrasons (HU-25, Teddington, France) et une sonde hygrométrique (HS-91, Teddington, France) placée dans la canalisation permettent de réguler l'humidité de l'air. L'air est ensuite chargé en particules de NaCl grâce à un générateur de particules (GP92, Setra, France). Le débit du gaz total (25 à $72 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) est contrôlé par un régulateur de débit massique (Master-Touch 800-321, Eldridge Products, USA) ; ce qui correspond à des vitesses de $0,7$ à $2,0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ dans la canalisation. Le conduit de section carrée de 10 cm de côté est fabriqué en PMMA. Une longueur droite de 1 m en amont du filtre permet d'homogénéiser la concentration en particules et d'obtenir un écoulement turbulent établi. La température et l'humidité relative sont mesurées en continu en aval du conduit en utilisant respectivement des thermocouples de type K et un hygromètre capacitif (TH300, Kimo, France) connectés à l'unité d'acquisition de données. Pour toutes les expérimentations la température de l'air est de $22 \pm 3^\circ\text{C}$.

2.2. Procédés de dépoussiérage

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

2.2.1. L'étage de collecte

L'étage de collecte des particules est de section carrée de 10 cm de côté (Figure III-2). Il est constitué de 15 plaques en acier inoxydable de 0,5 mm d'épaisseur ; 7 plaques sont reliées à la haute tension positive (SR10-P-300, Technix, France) ou négative (SR10-N-300, Technix, France) et les 8 autres à la masse. La distance entre 2 plaques est de 6,8 mm. Les tests ont été réalisés avec différentes tensions comprises entre 1,5 et 5,5 kV et trois longueurs de collecteur (10, 15 et 20 cm). La modélisation numérique du collecteur a été réalisée sous FLUENT (Annexe V) ; elle nous permettra, entre autre, de calculer la charge des particules en entrée du collecteur à partir de l'efficacité de collecte mesurée et d'appréhender l'influence des paramètres géométriques et opératoires du collecteur.

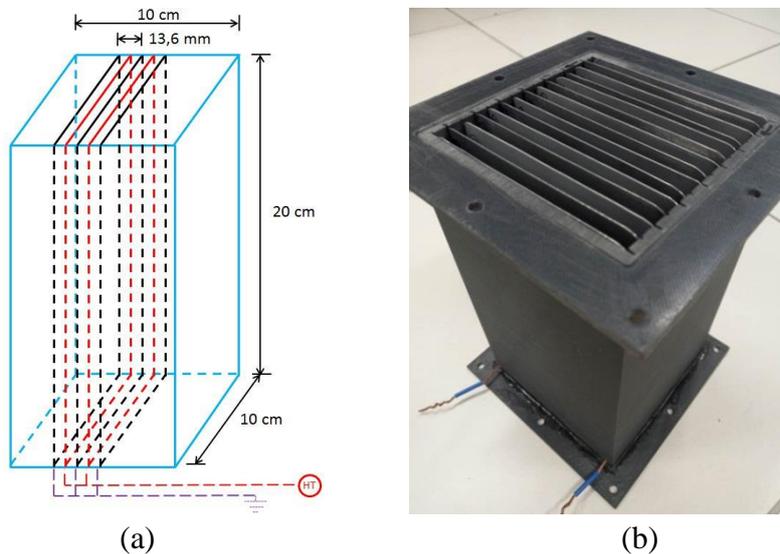


Figure III-2 : (a) Schéma du collecteur de 20 cm de long et (b) photographie de l'étage de collecte.

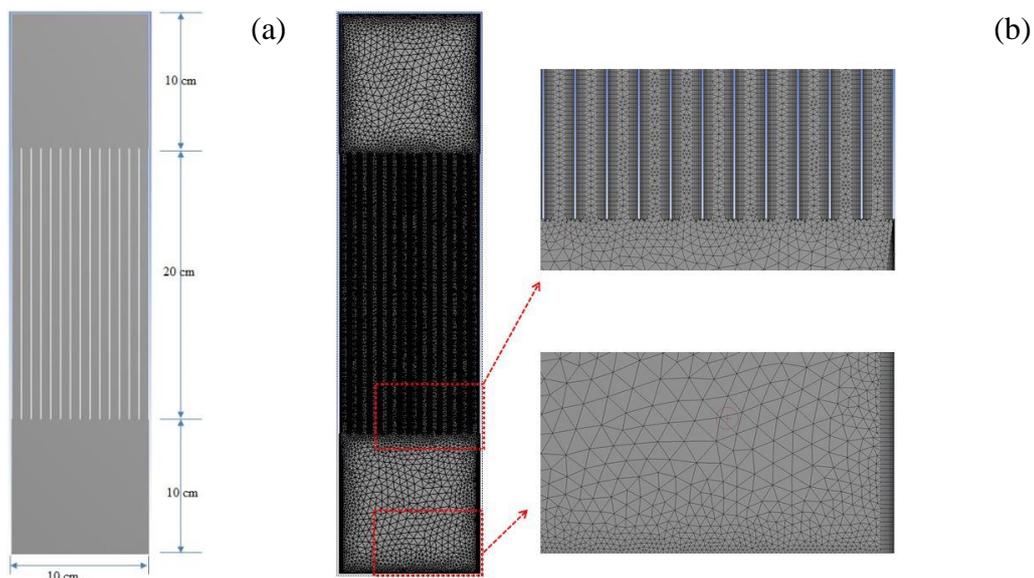


Figure III-3 : (a) Schéma représentatif de la géométrie du procédé et (b) maillage du procédé.

2.2.2. L'étage d'ionisation

2.2.2.1. Ioniseur fil-plaque

L'ioniseur fil-plaque a une section carrée de 10 cm de côté et une hauteur de 5 cm (Figure III-4(b)). Il comprend 7 électrodes émissives en tungstène de 0,1 mm de diamètre et 8 contre-électrodes en acier inoxydable de 0,5 mm d'épaisseur. La distance entre un fil et une plaque est de 6,8 mm. La Figure III-4(a) schématise son couplage avec l'étape de collecte ; dans cette configuration le procédé est un précipitateur électrostatique à double étage classique qui sera noté par la suite « **ESP** ». Afin de minimiser la formation de l'ozone, la majorité des essais a été réalisée en alimentant l'étage d'ionisation en tension positive. Lorsque l'ionisation et la collecte sont réalisées à la même polarité (positive ou négative), c'est le même générateur de haute tension qui alimente les deux étages ; c'est donc la même tension qui est appliquée.

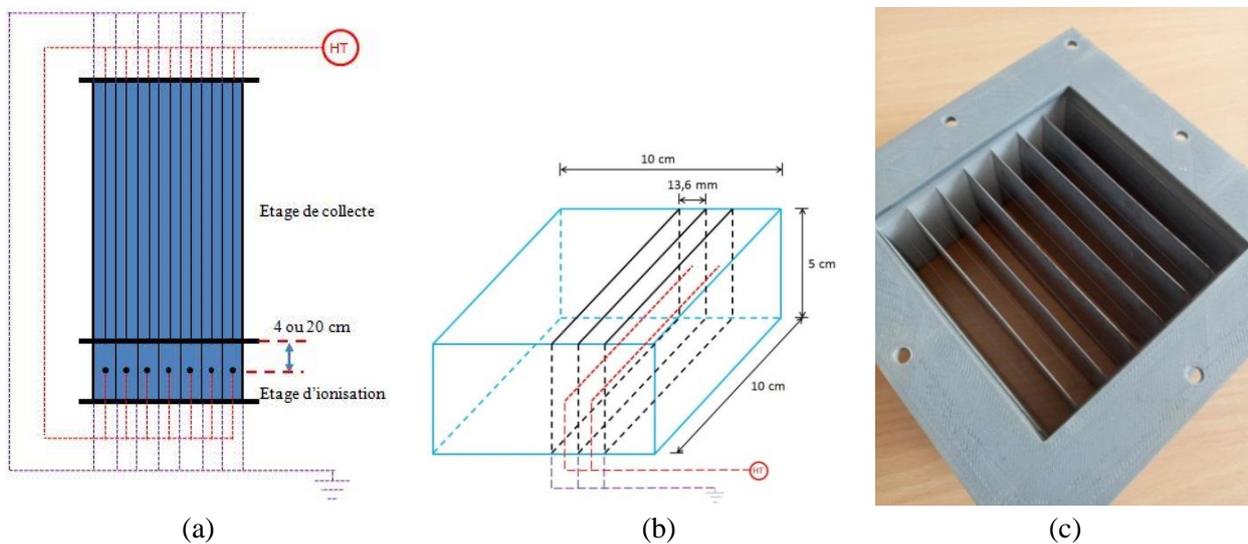


Figure III-4 : (a) Schéma de l'association de l'ioniseur fil-plaque et du collecteur, (b) ioniseur fil-plaque et (c) photographie du fil-plaque.

2.2.2.2. Ioniseur TIP4 monté en paroi

L'ioniseur TIP4 est un appareil commercial de la société TEQOYA (14 avenue Jean Perrin, 92330 Sceaux, France) (Figure III-5(b)). Il contient quatre aiguilles de décharge, alimentées par une tension négative de -4, -5 ou -6 kV. La distance entre deux aiguilles est 20 mm. Le couplage du TIP4 et du collecteur est représenté sur la Figure III-5(a) et sera noté par la suite « **TIP4** ». L'ioniseur est intégré verticalement au centre de la paroi du conduit. La canalisation peut ou pas être recouverte d'une feuille d'aluminium reliée à la masse ; dans ce cas la paroi est conductrice.

Le schéma d'une aiguille de décharge de l'ioniseur TIP4 est illustré sur la Figure III-6. Les aiguilles de décharge, qui sont connectées à la haute tension, sont entourées par des matériaux diélectriques. Une feuille de matériau conducteur est insérée dans le diélectrique et connectée à la masse pour compléter le circuit électrique. Lors de l'application d'une haute tension négative, des ions d'air négatifs sont formés autour de la pointe de l'aiguille et ensuite émis dans l'air. Le mécanisme de formation des ions d'air et leur dispersion dans l'air sont expliqués dans les parties 2.2.3. et 3.2.

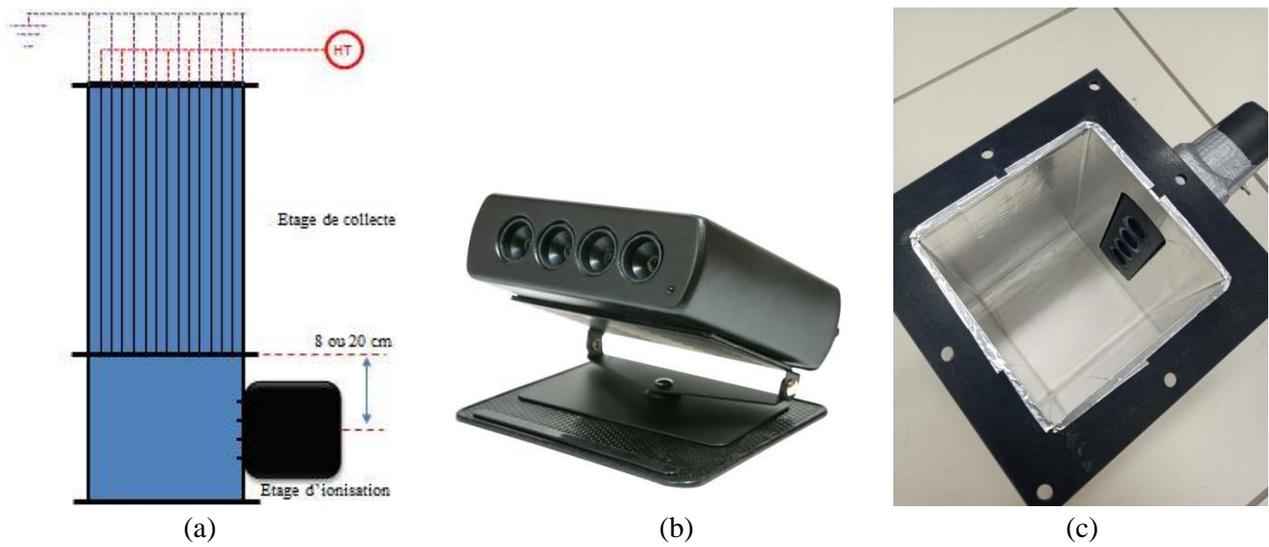


Figure III-5 : (a) Schéma de l'association du TIP4 et du collecteur, (b) photographie de l'ioniseur TIP4 et (c) de l'étage d'ionisation.



Figure III-6 : Schéma d'une aiguille de décharge de TIP4.

2.2.2.3. Ioniseur TIP8 monté au centre de la canalisation

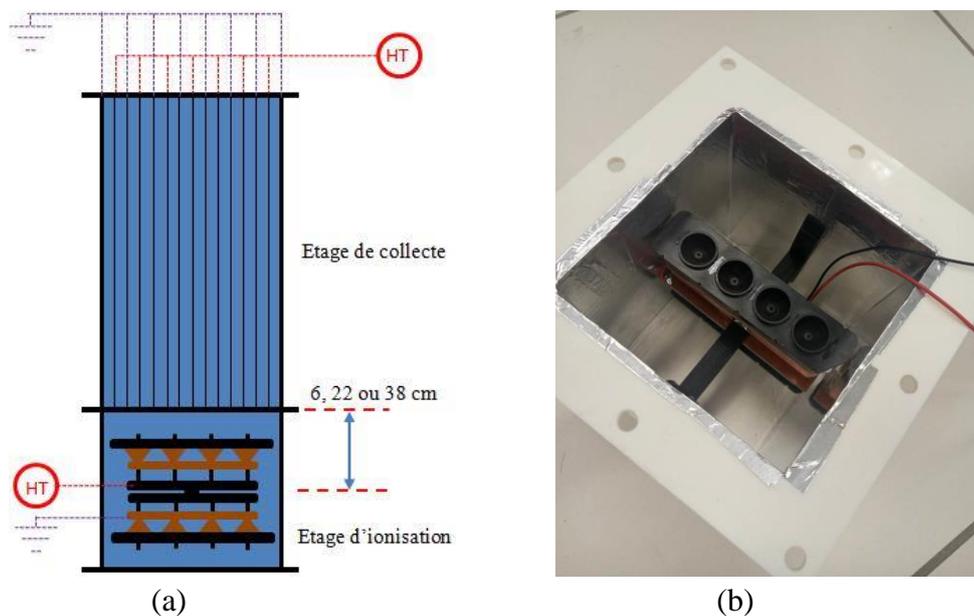


Figure III-7 : (a) Schéma de l'association du TIP8 et du collecteur et (b) photographie de l'étage d'ionisation.

L'ioniseur TIP8 est un dispositif modifié à partir du TIP4. Il consiste en l'association de deux TIP4 disposés dos à dos au centre de la canalisation. Les 8 aiguilles sont alimentées par une tension négative de -5, -6 ou -7 kV. Le couplage du TIP8 et du collecteur est représenté sur la Figure III-7(a), qui sera noté par la suite « **TIP8** ». L'ioniseur est intégré horizontalement au centre de la canalisation grâce à deux supports reliés à la paroi (Figure III-7(b)). Quatre aiguilles sont donc orientées vers le bas et les quatre autres vers le haut. La canalisation est recouverte d'une feuille d'aluminium reliée à la masse.

Le Tableau III-1 regroupe les conditions opératoires testées pour les trois filtres.

Tableau III-1 : Récapitulatif des conditions opératoires.

	ESP	TIP4	TIP8
Tension d'ionisation (kV)	4,3 et 5	4, 5 et 6	5, 6 et 7
Polarité de l'ionisation	P ou N	N	N
Tension de collecte (kV)	1,5 à 6,0	1,5 à 6,0	5
Polarité de collecte	P ou N	P ou N	P ou N
Longueur du collecteur (cm)	20	10, 15 et 20	20
Vitesse d'air (m.s ⁻¹)	1	0,75, 1 et 2	1 et 2
Distance entre l'ionisation et le collecteur (cm)	4 ou 20	8 ou 20	6, 22 ou 38
Propriété de la paroi entre l'ioniseur et le collecteur	Isolante	Isolante ou conductrice	Conductrice

2.3. Compteurs et générateur de particules

2.3.1. Compteurs de particules

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

– Compteur optique Grimm

Le compteur de particules Grimm (modèle 1.108, Intertek, France) est un compteur optique à faisceau laser qui permet la mesure de la distribution en nombre des particules selon 15 classes réparties entre 0,3 et 20 µm. Lorsqu'une particule entre dans la cellule de mesure, elle traverse le faisceau laser et produit une diffraction de la lumière qui est mesurée dans un angle de 90° par un photo-détecteur. Un analyseur de pics permet ensuite de classifier les particules selon leur taille. Le diamètre mesuré est donc un diamètre optique. La concentration maximale mesurable est de 2.10³ part.cm⁻³.

– **Compteur SMPS NanoScan, TSI**

Le compteur de particules NanoScan (modèle 3910, TSI, USA) permet la mesure de la distribution des nanoparticules entre 11,5 et 365,2 nm. L'échantillon passe tout d'abord dans un cyclone permettant d'enlever les plus grosses. Les particules sont ensuite chargées positivement à leur charge de saturation grâce à une décharge couronne ; ce qui différencie le NanoScan des SMPS classiques. Elles sont triées en fonction de leur mobilité électrique dans un champ électrique grâce au DMA (*Differential Mobility Analyser*) puis grossies par condensation d'isopropanol et détectées dans un CNC (compteur à noyau de condensation). Le diamètre mesuré est donc un diamètre de mobilité électrique ; diamètre de la sphère ayant la même mobilité électrique et le même nombre de charges que la particule. La concentration maximale mesurable est de $10^6 \text{ part.cm}^{-3}$.

Deux modes de fonctionnement sont possibles. Le mode SCAN assure le balayage de l'ensemble des diamètres en 1 minute. Il indique alors une répartition granulométrique selon 13 classes réparties entre 11,5 et 365,2 nm. Le mode SINGLE, quant à lui, consiste à surveiller la concentration d'un seul diamètre avec une résolution en seconde. Il faut alors balayer manuellement les diamètres ; la mesure est réalisée durant 2 minutes au minimum pour chaque diamètre compris entre 10 à 300 nm. Cette méthode est plus longue que la précédente mais paraît plus juste et sera donc mise en œuvre pour la majorité des analyses.

– **Neutraliseur TSI**

L'utilisation d'un neutraliseur en amont du NanoScan s'est révélée nécessaire. En effet, les particules en sortie des procédés de dépoussiérage sont fortement chargées négativement. Le NanoScan peut donc avoir des difficultés à les charger positivement jusqu'à leur charge de saturation, ce qui se traduit par un décalage de la répartition granulométrique. Ce neutraliseur à rayon X (modèle 3088, TSI, USA) neutralise les particules à leur charge de Boltzmann pour des concentrations jusqu'à $10^7 \text{ part.cm}^{-3}$.

– **Comparaison des diamètres mesurés**

Les gammes de mesure des deux appareils se recouvrent à 300 nm. Cependant, comme nous pourrions le voir par la suite, le NanoScan tend à indiquer une concentration supérieure à ce qu'indique le Grimm pour ce diamètre. Le Grimm mesure un diamètre optique qui peut être assimilé à un diamètre volumique (d_v), alors que le NanoScan mesure un diamètre de mobilité électrique (d_{me}). Pour des particules non poreuses, le facteur de conversion entre les deux est :

$$d_{me} = \frac{\chi \cdot C_c(d_{me})}{C_c(d_v)} \cdot d_v \quad (\text{Equation III-1})$$

χ est le facteur de forme dynamique de la particule. Si l'on suppose que l'aérosol de NaCl est cubique, ce facteur de forme est proche de 1. Par ailleurs, les valeurs du coefficient de Cunningham tendent vers 1 pour les particules dont le diamètre est supérieur au micromètre. Le facteur de correction entre le diamètre de mobilité électrique et le diamètre optique doit donc être proche de 1 pour les particules de NaCl de 300 nm.

2.3.2. Les aérosols

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

2.3.2.1. Aérosol de chlorure de sodium

Les particules solides de chlorure de sodium (NaCl) dont la permittivité relative est de 6,1, sont couramment utilisées pour qualifier l'efficacité des filtres et des procédés de dépolluage [49,50,197,198]. L'aérosol de NaCl est généré par voie liquide via un générateur de particules (GP92, Setra, France). L'air comprimé est introduit à travers une tête étalée créant de petites gouttelettes de NaCl liquide en suspension dans l'air. L'air ainsi chargé traverse ensuite un impacteur pour ne garder que les plus petites gouttelettes. Le générateur GP92 dispose initialement de deux impacteurs. Nous en avons enlevé un pour augmenter la concentration des grosses particules. Le flux est alors dilué avec un autre flux d'air comprimé pour sécher les gouttelettes de liquide, de manière à générer des particules solides sèches de NaCl. La distribution en nombre de l'aérosol de NaCl obtenu est présentée sur la Figure III-8 pour quatre concentrations initiales de la solution saline. La distribution suit une loi log-normale.

$$\frac{\Delta N}{\Delta \log d_p} = \frac{\sum N}{\sqrt{2\pi} \log \sigma_g} \exp\left[-\frac{(\log d_p - \log \bar{d}_g)^2}{2(\log \sigma_g)^2}\right] \quad (\text{Equation III-2})$$

où N est la concentration totale de particules (part.cm⁻³), d_p est le diamètre (nm), \bar{d}_g est le diamètre moyen géométrique (nm) et σ_g est l'écart type géométrique.

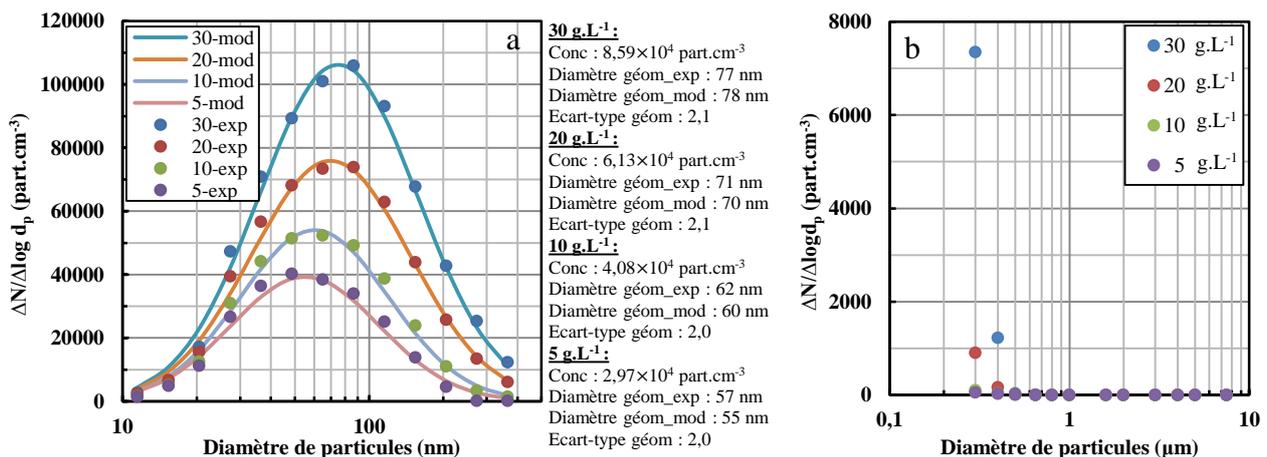


Figure III-8 : Répartition granulométrique de l'aérosol de NaCl pour 4 concentrations de la solution saline mesurée par (a) le NanoScan et (b) le Grimm.

En augmentant la concentration initiale de la solution saline de 5 à 30 g.L⁻¹, la concentration en aérosol passe de 3,0.10⁴ à 8,6.10⁴ part.cm⁻³ et le diamètre moyen géométrique mesuré par le NanoScan augmente légèrement de 57 à 77 nm. Cette augmentation du diamètre moyen est due au principe de fonctionnement du générateur et est rapportée dans d'autres études [199]. Selon Hinds

[77], le diamètre de l'aérosol est directement lié au diamètre de la goutte liquide formée et est donc proportionnel à la racine cubique de la fraction massique du soluté.

2.3.2.2. Aérosol d'air intérieur

Des essais ont également été effectués avec l'air de la pièce, comme présentés sur la Figure III-9. Les concentrations sont très faibles : environ 950 part.cm^{-3} pour les particules entre 11,5 et 365,2 nm ; 7 part.cm^{-3} entre 0,3 et 20 μm ; $\text{PM}_{2.5}$ de $1,7 \mu\text{g.m}^{-3}$ et PM_{10} de $2,2 \mu\text{g.m}^{-3}$. Ces valeurs sont significativement plus faibles que celles observés dans les logements français (voir Figure I-4). Les incertitudes de mesure sont donc importantes, particulièrement pour les plus petites particules (10 à 30 nm) et les plus grosses ($> 1 \mu\text{m}$). Ces mesures permettent néanmoins de vérifier les observations faites avec l'aérosol de NaCl et de quantifier l'efficacité de notre procédé en se rapprochant des conditions réelles de fonctionnement. Par ailleurs, dans l'air intérieur, le diamètre moyen géométrique mesuré par le NanoScan est d'environ 114 nm, valeur logiquement un peu supérieure à celle de l'aérosol de NaCl (57 à 77 nm).

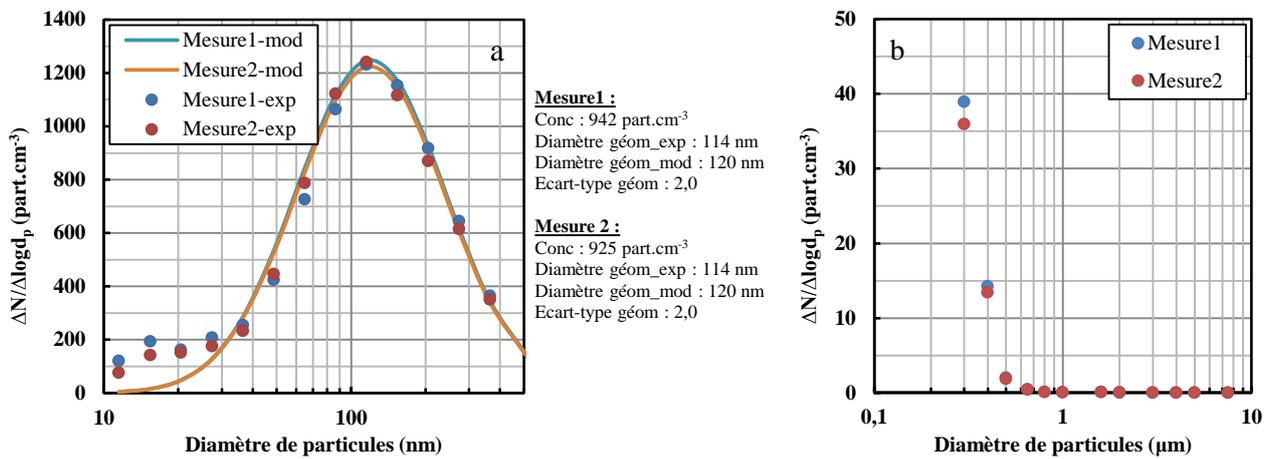


Figure III-9 : Répartition granulométrique de l'aérosol ambiant mesuré par (a) le NanoScan et (b) le Grimm.

3. Caractérisation des ioniseurs

3.1. Caractéristique électrique

3.1.1. Caractéristique électrique macroscopique de l'ESP

La courbe intensité-potential de l'ESP est mesurée en polarité positive et négative aux conditions ambiantes avec un débit d'air constant de $36 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, correspondant à une vitesse d'air de $1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et une humidité relative de 28% (Figure III-10). Pour cette configuration fil-plaque, la tension d'amorçage est environ 4,2 kV pour la décharge positive et 4,0 kV pour la négative. La mobilité des ions négatifs étant supérieure à celle des ions positifs, la tension nécessaire pour atteindre une intensité donnée est plus élevée en polarité positive. Ces courbes intensité-potential ne sont pas significativement modifiées par la vitesse débitante dans la gamme étudiée ($0,65$ à $2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) ni par la présence de particules.

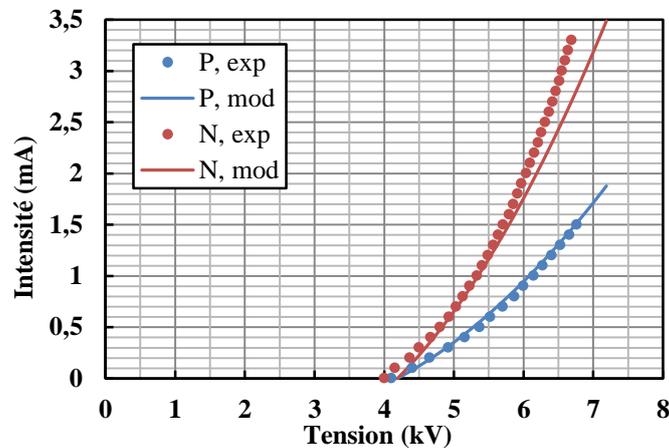


Figure III-10 : Courbes intensité-potential en polarité positive (P) et négative (N) dans les conditions ambiantes : expérience et modélisation avec Equation I-11.

3.1.2. Mesure de l'intensité sur les aiguilles des TIP

La méthode de mesure de l'intensité sur les aiguilles est présentée dans l'Annexe VI. L'intensité ainsi mesurée sur chaque aiguille du TIP4 est d'environ $0,085 \mu\text{A}$. Le courant "aux aiguilles" mesuré par la société TEQOYA sur le produit fini est d'environ $0,5 \mu\text{A}$ pour le TIP 4 et $1 \mu\text{A}$ pour le TIP8. La différence entre nos résultats et ceux de TEQOYA est probablement due au fait que nos mesures ont été effectuées en sortant les aiguilles et l'électronique associée du boîtier alors que les mesures TEQOYA sont réalisées sur le produit fini.

A potentiel appliqué identique, l'intensité est environ 1400 fois plus élevée pour l'ESP en négatif et 700 fois pour l'ESP en positif (Tableau III-2). Ceci est dû à la géométrie de l'électrode émissive.

Tableau III-2 : Intensité de la décharge pour le TIP4, le TIP8 et l'ESP.

	TIP4	TIP8	ESP	ESP
Tension (kV)	-4 à -6	-5 à -7	-5	+5
Intensité (μA)	Environ 0,5	Environ 1	700	350

3.1.3. Mesure spatio-temporelle du potentiel électrique

La sonde de mesure est dédiée à l'analyse spatio-temporelle du potentiel électrique. Le principe de la mesure réside dans l'intégration du potentiel (V_{act}) sur une zone confinée de l'espace. Une métallisation flottante est reliée à la masse (de potentiel constant V_{mas}) par une résistance de très haute valeur. La dimension longitudinale de cette métallisation résulte d'un compromis entre sensibilité et résolution spatiale : plus elle sera longue, plus la sensibilité sera forte au détriment de la résolution spatiale. Cette sonde de mesure, schématisée sur la Figure III-11, est packagée avec un enrobage diélectrique qui assure conjointement :

- L'isolation électrique du potentiel flottant par rapport à son environnement (le champ disruptif de l'enrobage est très supérieur au champ de claquage dans l'air) ;
- L'intégrité mécanique de la sonde ;
- Une perturbation minimale de l'environnement de mesure.

La sonde délivre une tension (U_{out}) enregistrée en temps réel par un oscilloscope numérique, qui est la différence entre le potentiel V_{mes} et le potentiel de la masse sachant que le potentiel V_{mes} est directement proportionnel à V_{act} . Le déplacement de cette sonde dans l'espace permet ainsi d'obtenir la distribution spatio-temporelle du potentiel au voisinage de l'ioniseur.

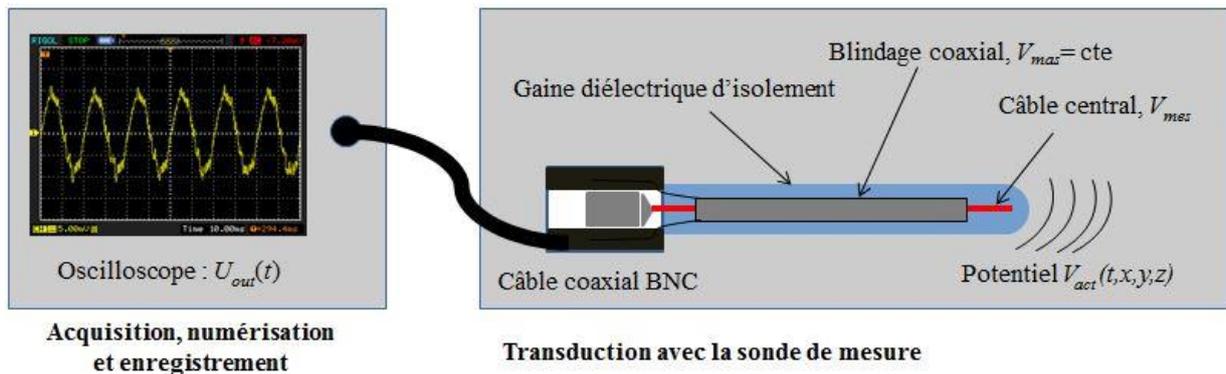


Figure III-11 : Schéma représentatif de la méthode de mesure.

Les mesures ont été réalisées dans la canalisation avec le TIP4. La sonde est alignée le long de l'axe longitudinal de la canalisation et placée 5 cm devant l'ioniseur. La distribution spatio-temporelle du potentiel est mesurée le long cet axe en déplaçant la sonde de bas en haut (environ 10 cm) devant l'ioniseur. Les mesures sont retranscrites sur les Figure III-12 et Figure III-13 qui présentent le signal mesuré en mV sur l'oscilloscope. Ce signal est une image linéaire du potentiel local mesuré.

- Débit d'air

L'influence du débit d'air sur la distribution spatio-temporelle du potentiel au voisinage de l'ioniseur est présentée sur la Figure III-12, pour un débit d'air de 16, 20 et 37 $m^3.h^{-1}$. La tension appliquée et l'humidité relative sont respectivement de -5 kV et 38%. En augmentant le débit d'air, la distribution spatio-temporelle du potentiel est considérablement modifiée, avec des localisations de minimum et de maximum plus arbitraires dans l'espace et dans le temps. Les valeurs des maximums sont un peu plus élevées pour un débit d'air plus grand. Dans ce cas, le flux des particules chargées conduit à un comportement non linéaire du potentiel. Le potentiel n'est plus proportionnel à la tension appliquée et les charges influencent le comportement temporel de l'ioniseur. D'après ces figures, la

distribution du potentiel de l'ioniseur est plus hétérogène ou plus "turbulent" lors de l'augmentation du débit d'air.

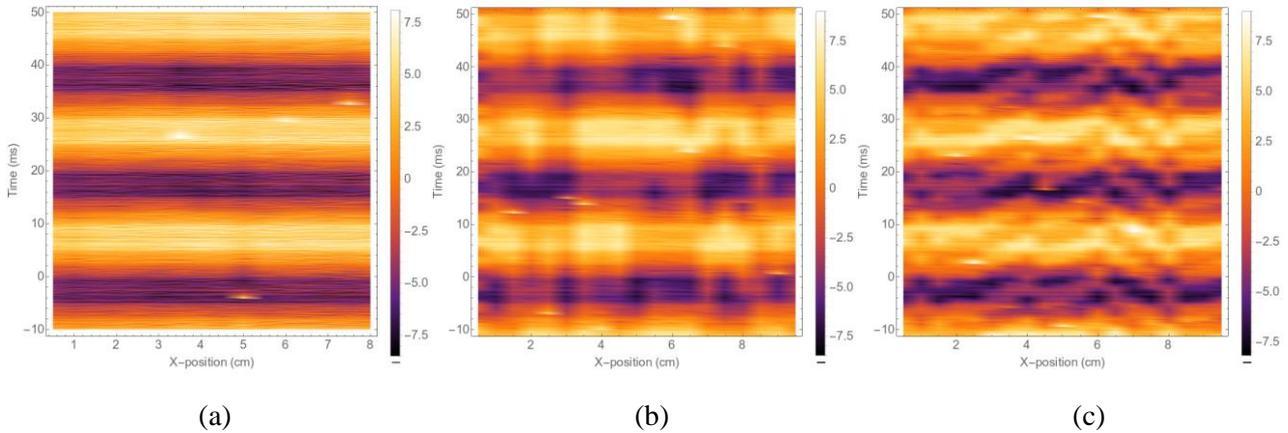


Figure III-12 : Distribution spatio-temporelle du potentiel au voisinage de l'ioniseur avec un débit d'air de (a) $16 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, (b) $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ et (c) $37 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

– **Humidité d'air et tension appliquée**

L'influence de l'humidité de l'air et de la tension appliquée sur la distribution spatio-temporelle du potentiel est présentée sur Figure III-13, avec un débit d'air identique de $32 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. L'augmentation de l'humidité relative de 46% à 75% fait apparaître une fréquence de résonance, comme l'illustre les traits horizontaux fins sur la Figure III-13(b) et (c). Cette signature temporelle de la résonance s'ajoute au signal nominal à 50 Hz. L'augmentation de la quantité d'eau conduit donc à l'apparition de nouvelles fréquences de résonance. La magnitude de cette contribution de fréquence sur le signal temporel est inférieure lorsque la tension -4 kV est appliquée. Cette résonance pourrait être attribuée à un couplage entre l'ioniseur et l'ensemble de la structure de la canalisation et pourrait être induit aussi par la condensation de gouttelettes d'eau. En effet, la permittivité relative de l'eau liquide est très élevée à basse fréquence ($\epsilon_{re} \approx 80$ pour une fréquence inférieure à 1 GHz). La contribution des gouttelettes d'eau pourrait entraîner une forte augmentation de la valeur de la capacité associée à l'ioniseur. En outre, la réduction de la tension de -5 à -4 kV conduit à une diminution du potentiel mesuré. Ceci peut être directement illustré par la diminution du maximum et du minimum dans la légende sur la Figure III-13(c).

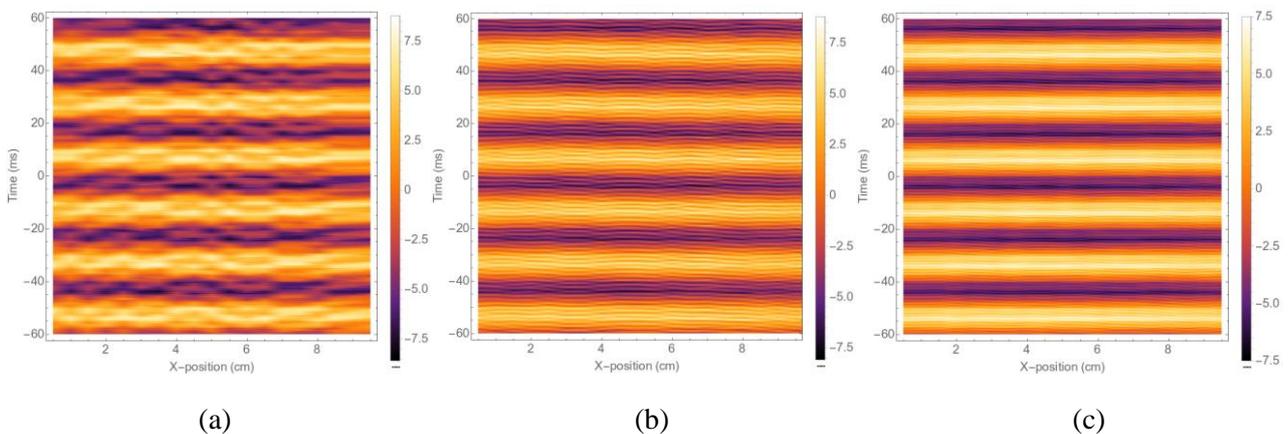


Figure III-13 : Distribution spatio-temporelle du potentiel au voisinage de l'ioniseur avec (a) HR = 46% et $U_{TIP4} = -5 \text{ kV}$, (b) HR = 75% et $U_{TIP4} = -5 \text{ kV}$ et (c) HR = 75% et $U_{TIP4} = -4 \text{ kV}$.

3.2. Emission d'ions

La capacité d'émission des ions est un critère important pour estimer la performance d'un ioniseur. De manière générale, un nombre d'ions négatifs plus élevé signifie une meilleure performance de l'ioniseur. L'émission de nos trois étages d'ionisation est mesurée grâce à un compteur d'ions (DLY-6B, Kilter Electronic Institute, Chine) qui permet la mesure séparée de la concentration en ions positifs et négatifs. Le compteur échantillonne l'air qui traverse un collecteur d'ions capacitif. Le collecteur est un condensateur formé d'une plaque de décharge et d'une plaque de collecte. Selon leur polarité, les ions sont déviés vers l'une ou l'autre. La plaque de collecte est connectée à un pico-ampèremètre permettant la mesure du courant à des niveaux d'intensité très faibles. La concentration en ions est proportionnelle à la mesure du courant :

$$N_i = \frac{I}{e \cdot u_g \cdot A} \quad (\text{Equation III-3})$$

où N_i est la concentration en ions (ions.cm^{-3}), I est l'intensité mesurée (A), e est la charge élémentaire ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C), u_g est la vitesse de gaz dans le condensateur (cm.s^{-1}), A est la section de passage (cm^2). Le compteur d'ions peut mesurer entre 10^4 et $4 \cdot 10^7$ ions.cm^{-3} avec une précision en théorie de $\pm 5\%$. En pratique la précision est nettement moins bonne.

3.2.1. Mesure en statique de l'émission du TIP4

Les mesures sont effectuées sans écoulement d'air pour trois positions du compteur d'ions (0° , 45° et 90°) comme représenté sur la Figure III-14. Les concentrations en ions positifs et négatifs mesurées dans l'air intérieur sans ioniseur sont inférieures à $5000 \text{ ions.cm}^{-3}$, ce qui est cohérent avec les valeurs habituellement trouvées [52]. Lorsque l'ioniseur est en fonctionnement, la concentration en ions positif chute et plus aucun ion positif n'est détecté. Ceci est dû au fait que les ions négatifs générés en très grande quantité neutralisent ceux chargés positivement.

Concernant les ions négatifs, leur concentration dépasse le seuil de détection lorsque la distance est inférieure à 7 cm ; les mesures sont donc réalisées au-delà de cette valeur et jusqu'à 100 cm de l'ioniseur. La Figure III-15(a) reporte la concentration en ions en fonction de la distance pour les trois positions.

La concentration en ions diminue très rapidement en éloignant le compteur de l'ioniseur. La décroissance dans la première partie de la courbe (jusqu'à environ 20 cm) est exponentielle. Au-delà, la concentration diminue beaucoup plus doucement ; elle est de l'ordre de $10^4 \text{ ions.cm}^{-3}$ à 1 m de l'ioniseur. Des résultats similaires ont été obtenus par d'autres auteurs [48,200]. Wu *et al.* [48] ont mesuré une concentration de $2,2 \cdot 10^6$ et $4 \cdot 10^4 \text{ ions.cm}^{-3}$ à 10 cm et 1,3 m de l'ioniseur.

La concentration en ions dépend également de l'angle entre la position de l'analyseur et l'émetteur. Elle est plus faible face aux aiguilles (90°) que sur le côté de l'ioniseur (0°). La concentration en ions négatif est estimée entre 0 et 7 cm par extrapolation de la courbe et tracée sur la Figure III-15(b). La concentration au plus près des aiguilles ainsi calculée est de l'ordre de $2 \cdot 10^8 \text{ ions.cm}^{-3}$.

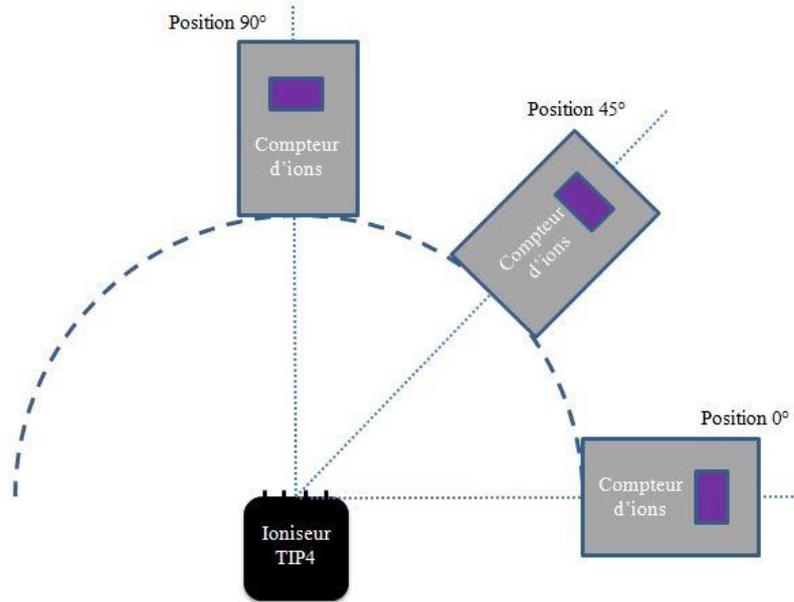


Figure III-14 : Mesure des ions dans l'air intérieur sans écoulement d'air, positions du compteur.

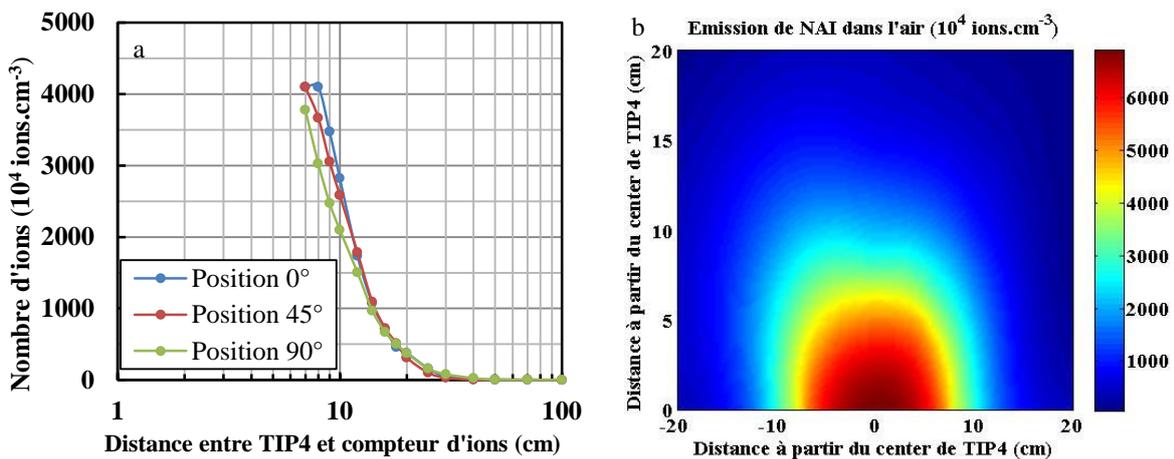


Figure III-15 : (a) Concentration en ions en fonction de la distance et (b) représentation de l'émission des ions dans l'air intérieur ouvert.

3.2.2. Mesures en canalisation

3.2.2.1. Emission d'ions par le TIP4

La mesure de l'émission des ions par le TIP4 est réalisée dans la canalisation avec un écoulement d'air (vitesse d'environ 1 m.s^{-1}), comme représenté sur la Figure III-16. Les mesures sont réalisées avec un ioniseur placé en $x = 0$ ou deux ioniseurs placés face à face en $x = 0$ et $x = 10$ cm. Le compteur d'ions est déplacé horizontalement dans la section de la canalisation de $x = 1$ à 9 cm. La concentration en ions négatifs est reportée sur la Figure III-17 pour une tension de -5 kV et une humidité relative de 43% . L'allure des courbes montre l'inhomogénéité de la répartition des ions : la concentration est la plus élevée au centre de la canalisation et décroît à mesure que le compteur se rapproche des parois. La charge d'espace due aux ions dans la canalisation provoque un gradient du champ électrique. Cela conduit à un champ électrique inhomogène et, par la suite, une concentration en ions inhomogène. En outre, la concentration en ions émis par deux TIP4 placés

face à face s'avère plus élevée que celle mesurée en présence d'un seul TIP4 mais n'est pas doublée ; au centre de la canalisation la concentration est environ 30% plus élevée. Par ailleurs, si les parois sont connectées à la masse grâce à la présence d'une feuille d'aluminium, la concentration en ions est environ 5 fois plus faible qu'en absence d'aluminium. Les ions émis par le TIP4 sont attirés vers ces parois conductrices et les charges électriques s'écoulent vers la terre.

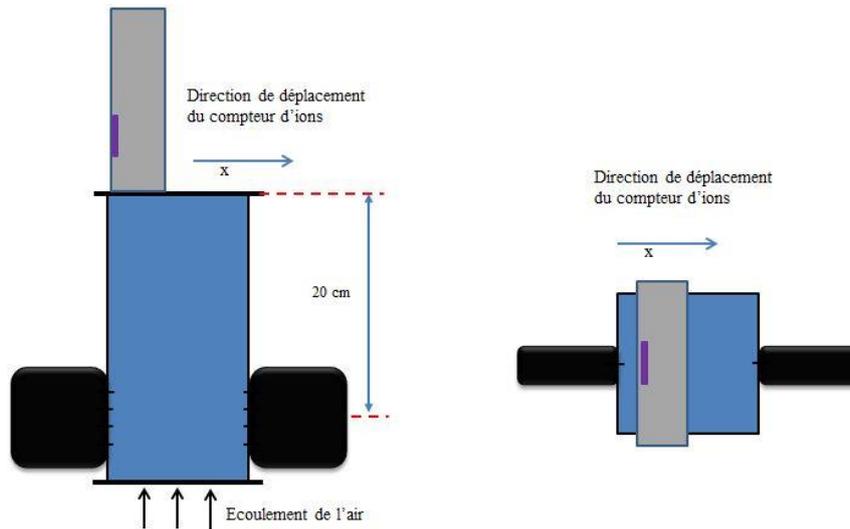


Figure III-16 : Mesure des ions émis par le TIP4 dans la canalisation avec écoulement d'air : vue de côté et vue de dessus.

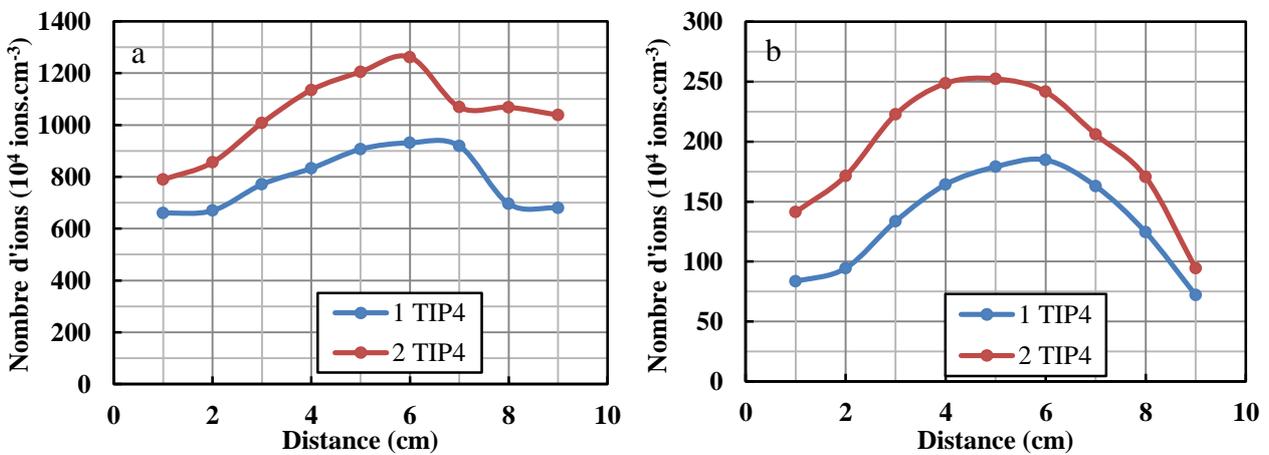


Figure III-17 : Emission d'ions dans la canalisation par un ou deux TIP4 (a) sans et (b) avec une feuille d'aluminium sur les parois ($V = -5 \text{ kV}$, $HR = 43\%$).

3.2.2.2. Emission d'ions par le TIP8

L'émission des ions par le TIP8 est quantifiée dans la canalisation avec un écoulement d'air (vitesse d'environ 1 m.s^{-1}) pour différentes tensions appliquées et humidités. Le protocole de mesure est identique à celui mis en œuvre pour le TIP4 (Figure III-18). Le profil de concentration en ions est ici également inhomogène même si le capteur est placé relativement loin de l'ioniseur, à une distance de 22 cm. Logiquement, l'augmentation de la tension appliquée conduit à une augmentation de la concentration en ions (Figure III-19(a)). Concernant l'effet de la vapeur d'eau, la concentration en ions est multipliée d'un facteur 4 quand l'humidité passe de 43 à 58%, ce qui paraît

extrêmement important et mériterait d'être confirmé (Figure III-19(b)). La présence d'eau conduit à la formation de radicaux OH, qui sont des précurseurs pour former des ions négatifs primaires, tel que OH⁻ [57]. Pour une forte humidité de 74%, la quantité d'ions semble diminuer. Ceci peut s'expliquer par les réactions d'hydratation des ions qui conduisent à la formation de clusters. Il est probable que ces clusters du fait de leur faible mobilité électrique ne puissent être comptabilisés par le compteur.

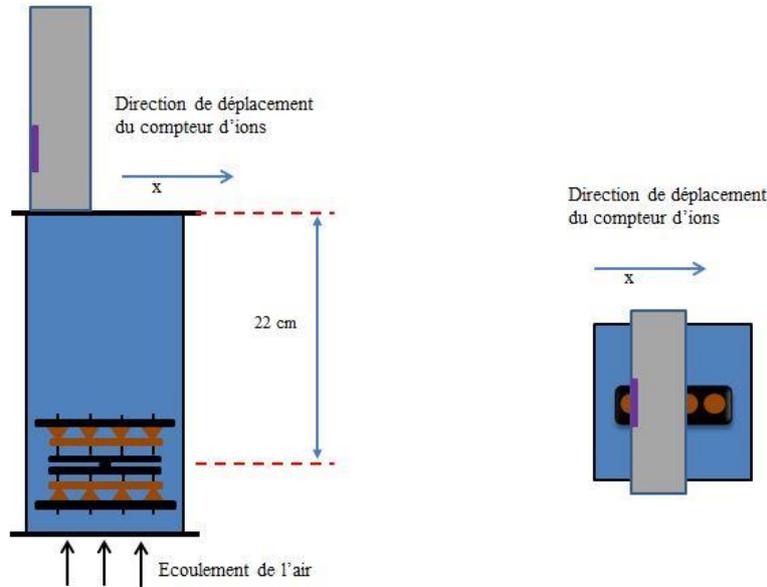


Figure III-18 : Mesure des ions émis par le TIP8 dans la canalisation avec écoulement d'air.

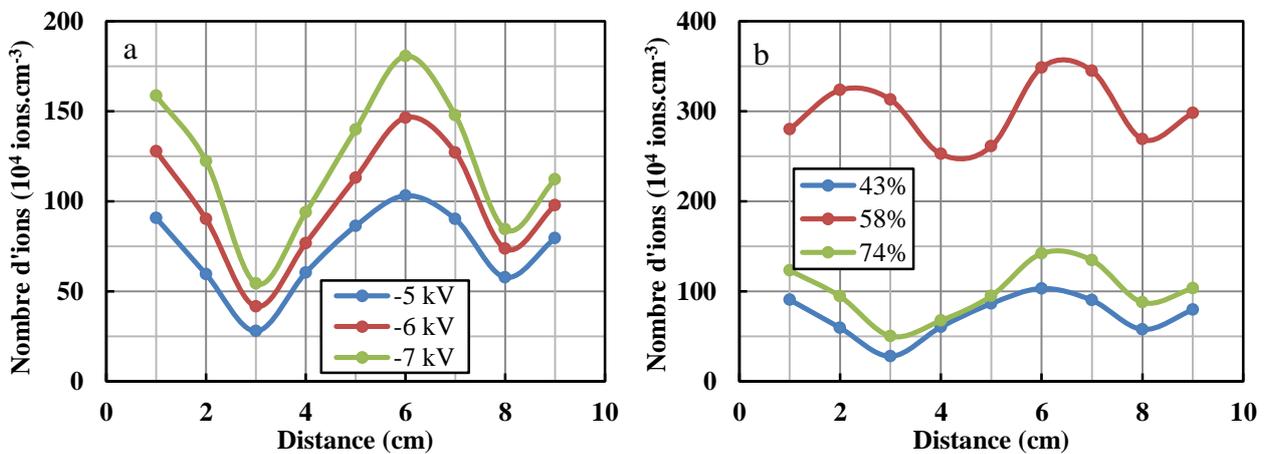


Figure III-19 : Emission d'ions dans la canalisation par le TIP8 pour (a) différentes tensions à HR = 43% et (b) différentes HR à V = -5 kV.

La concentration en ions dépend donc de l'ioniseur, de sa tension et de l'humidité de l'air (Tableau III-3). La concentration en ions dépend également de la distance entre l'aiguille et le point de mesure, notée d, comme le prévoit l'équation de dérive de charges :

$$\frac{1}{N_i} = \frac{1}{N_{i,d=0}} + \frac{e \cdot \mu_{ion} \cdot t}{10^{-6} \cdot \epsilon_0} \quad \text{Equation III-4}$$

avec $N_{i,d=0}$ et N_i les concentrations en ions aux aiguilles ($d = 0$) et à une distance d exprimées en ions.cm⁻³. Le temps du parcours, t , peut être assimilé à d/u_a où u_a est la vitesse de l'air. En supposant la mobilité des ions négatifs égale à $1,8.10^{-4}$ m².V⁻¹.s⁻¹ et la concentration en ions à l'aiguille égale à 2.10^8 ions.cm⁻³, le profil de concentrations est calculé pour deux vitesses d'air dans la canalisation sur la Figure III-20. Ces courbes confirment la décroissance très rapide en ions et démontrent que nos mesures ne représentent pas la concentration moyenne entre l'ioniseur et le collecteur. Par ailleurs, lors de nos mesures la distance d est de 17 cm et 19 cm pour le TIP4 et TIP8 ; cette différence ne peut expliquer l'écart de concentration mesurée. Cette équation permet également de souligner l'influence de la vitesse, le temps de parcours étant inversement proportionnel à la vitesse, la concentration en ions augmente un peu avec la vitesse. Cette augmentation a été confirmée expérimentalement par Noh *et al* [201].

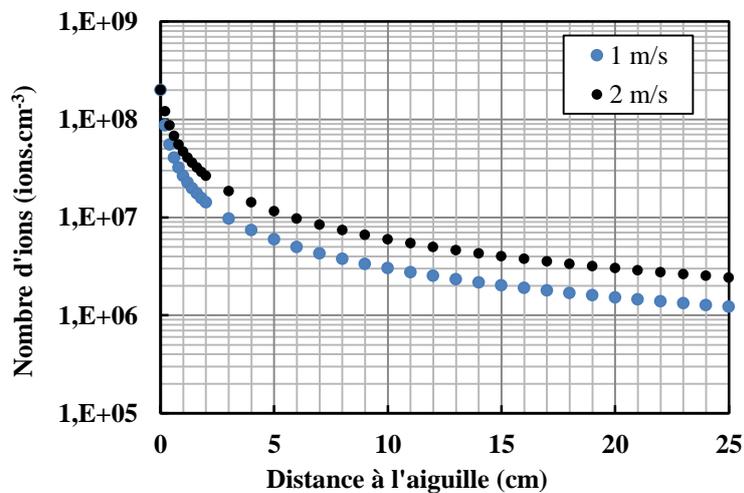


Figure III-20 : Distribution théorique des ions en aval des aiguilles pour deux vitesses d'air.

Il convient de souligner que, dans tous les cas, la concentration en ions négatifs émis par les ioniseurs dans la canalisation est beaucoup plus élevée que celle en particules de NaCl générées à partir de la solution saline de 30 g.L⁻¹ qui est de l'ordre de 10⁴ part.cm⁻³ (Figure III-8). Par ailleurs, la production des ions négatifs par les ioniseurs s'avère expérimentalement constante au cours du temps (à l'échelle de temps de la mesure), ce qui conduit à un processus de charge stable [202].

Tableau III-3 : Concentration en ions négatifs émis par le TIP4 et le TIP8 (10⁴ ions.cm⁻³), air intérieur.

	HR (%)	1 TIP4 (-5 kV)	2 TIP4 (-5 kV)	TIP8 (-5 kV)	TIP8 (-6 kV)	TIP8 (-7 kV)
Parois isolantes	43	660 à 940 785*	790 à 1260 1050*	-	-	-
Parois conductrices reliées à la terre	43	70 à 190 135*	90 à 250 195*	30 à 100 75*	40 à 150 100*	50 à 180 120*
	58	-	-	250 à 350 300*	-	-
	74	-	-	50 à 140 100*	-	-

* Valeur moyenne.

3.2.2.3. Emission d'ions par l'ESP

Les ions émis par l'ESP ont été quantifiés dans la canalisation en présence d'un écoulement d'air (vitesse d'environ 1 m.s^{-1}), comme illustré sur la Figure III-21. Les mesures sont réalisées aux deux polarités et à deux tensions (Tableau III-4). Dans le cas de la décharge négative, les concentrations en ions négatifs sont supérieures à la limite de comptage de l'analyseur qui est de $4.10^7 \text{ ions.cm}^{-3}$. Avec une décharge positive, les concentrations en ions positifs sont environ 20 à 40 fois supérieures à celles des ions négatifs mesurées avec le TIP4 et le TIP8 en présence d'une feuille d'aluminium. Ceci est cohérent avec l'intensité qui est plus élevée dans l'ESP. Cependant, ces mesures ne peuvent être comparées directement puisque pour l'ESP les mesures sont réalisées à 4 cm des fils.

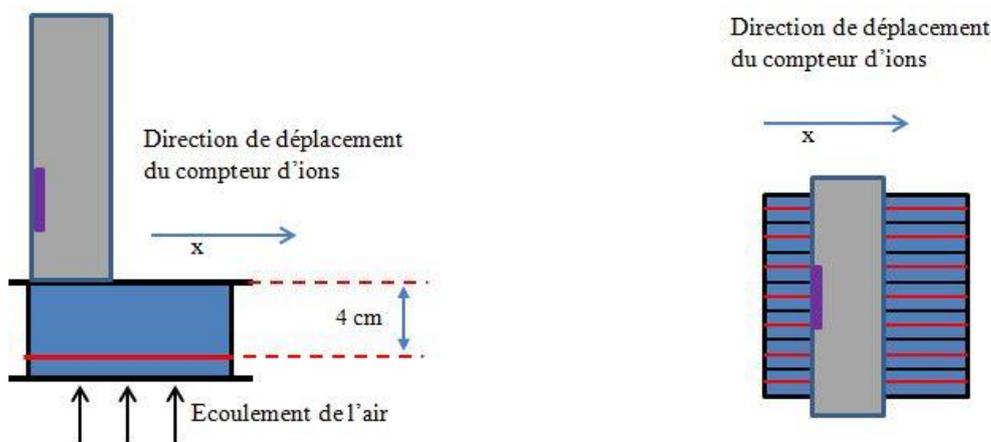


Figure III-21 : Mesure des ions émis par l'ESP dans la canalisation avec écoulement d'air

Tableau III-4 : Concentration en ions émis par l'ESP (HR = 31%), air intérieur.

Tension (kV)	4,3	5,0	-4,3	-5,0
Concentration moyenne en ions ($10^4 \text{ ions.cm}^{-3}$)	Ions positifs 2090	Ions positifs 2980	Ions négatifs OL	Ions négatifs OL

OL : hors du seuil de détection ($4.10^7 \text{ ions.cm}^{-3}$).

3.3. Production de l'ozone

La principale limitation au développement des électrofiltres pour le traitement de l'air intérieur réside dans l'émission d'ozone qui est incontournable. L'ioniseur, mis en œuvre sous forme de TIP4 ou TIP8 devra donc générer moins d'ozone pour que son utilisation ait un intérêt. Nous avons donc quantifié l'émission d'ozone pour nos trois procédés dans différentes conditions opératoires.

3.3.1. Production par l'ESP

L'augmentation de la concentration en ozone au passage de l'ESP est mesurée dans la canalisation en tension positive et négative. Le débit de gaz est de $36 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, correspondant à une vitesse de 1 m.s^{-1} dans la canalisation et l'humidité relative est de 31%. La Figure III-22 reporte l'augmentation de la concentration en fonction (a) de la tension et (b) de la densité d'énergie. Lorsque la tension appliquée est au-delà de la tension d'amorçage de la décharge couronne, l'ESP

commence à générer de l'ozone. Sa concentration augmente quasi-linéairement avec la densité d'énergie. Les résultats sont cohérents avec ceux mesurés en configuration fil-cylindre : la concentration en ozone créée par la décharge négative est beaucoup plus élevée que celle de la décharge positive. Pour une tension de 5 kV, correspondant à la tension mise en œuvre pour la collecte des particules, l'augmentation de la concentration en ozone au passage de la décharge est de 30 ppbv en positif et 775 ppbv en négatif. La majorité des essais de collecte des particules sera donc réalisée en tension positive.

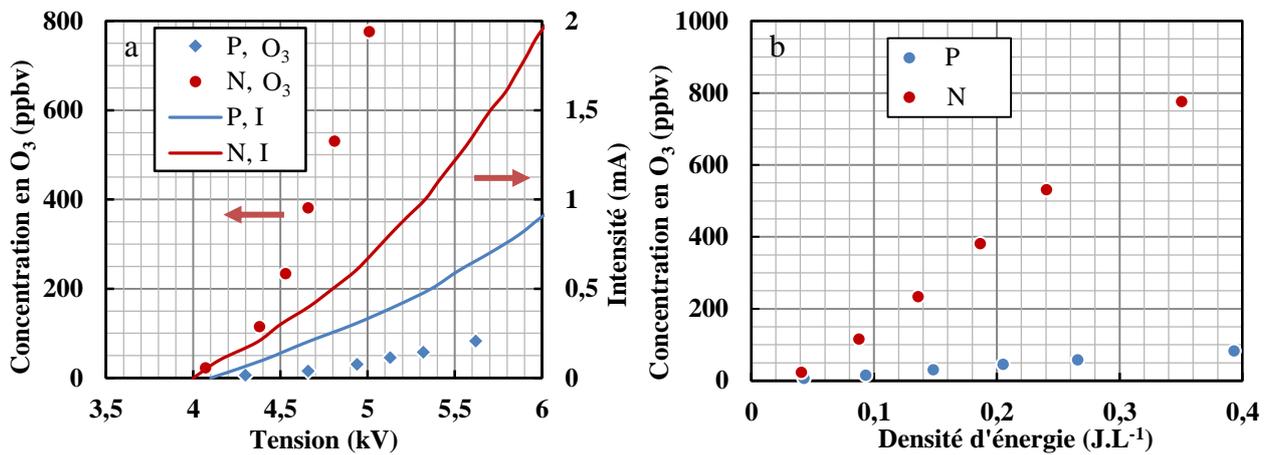


Figure III-22 : Production de l'ozone par l'ESP dans la canalisation en fonction (a) de la tension et (b) de la densité d'énergie ($HR = 31\%$, $u_a = 1 \text{ m.s}^{-1}$).

3.3.2. Production par le TIP4 et le TIP8

3.3.2.1. Mesure en enceinte à 5 cm d'une aiguille

La concentration en O_3 générée par l'ioniseur est mesurée à 5 cm d'une aiguille de l'ioniseur comme le prévoit la norme proposée par l'OMS [6]. Les essais sont réalisés dans une enceinte de 1 m^3 contrôlée en humidité (Figure III-23). Une boucle externe permet l'homogénéisation de l'air ainsi que son passage dans une colonne de charbon actif. L'humidification est assurée par injection d'un flux d'air saturé par bullage dans une colonne d'eau.

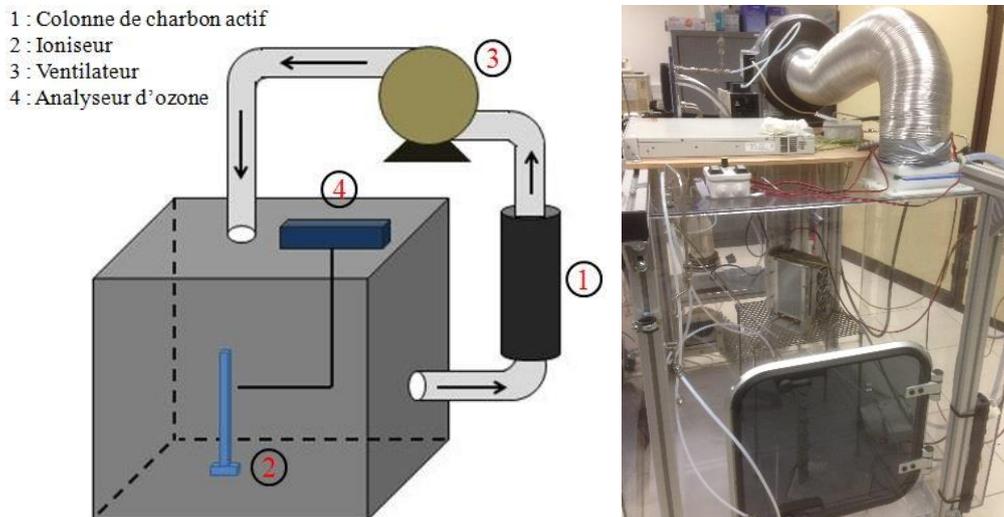


Figure III-23 : Enceinte pour la mesure de la concentration en ozone.

A $t = 0$, la boucle externe est fermée, l'ioniseur est allumé et la concentration en O_3 est mesurée durant 30 minutes. Des essais ont été réalisés pour quatre tensions (-4,2 ; -4,7 ; -5,1 et -7,0 kV) et différentes humidités relatives (15 à 91%) (Figure III-24).

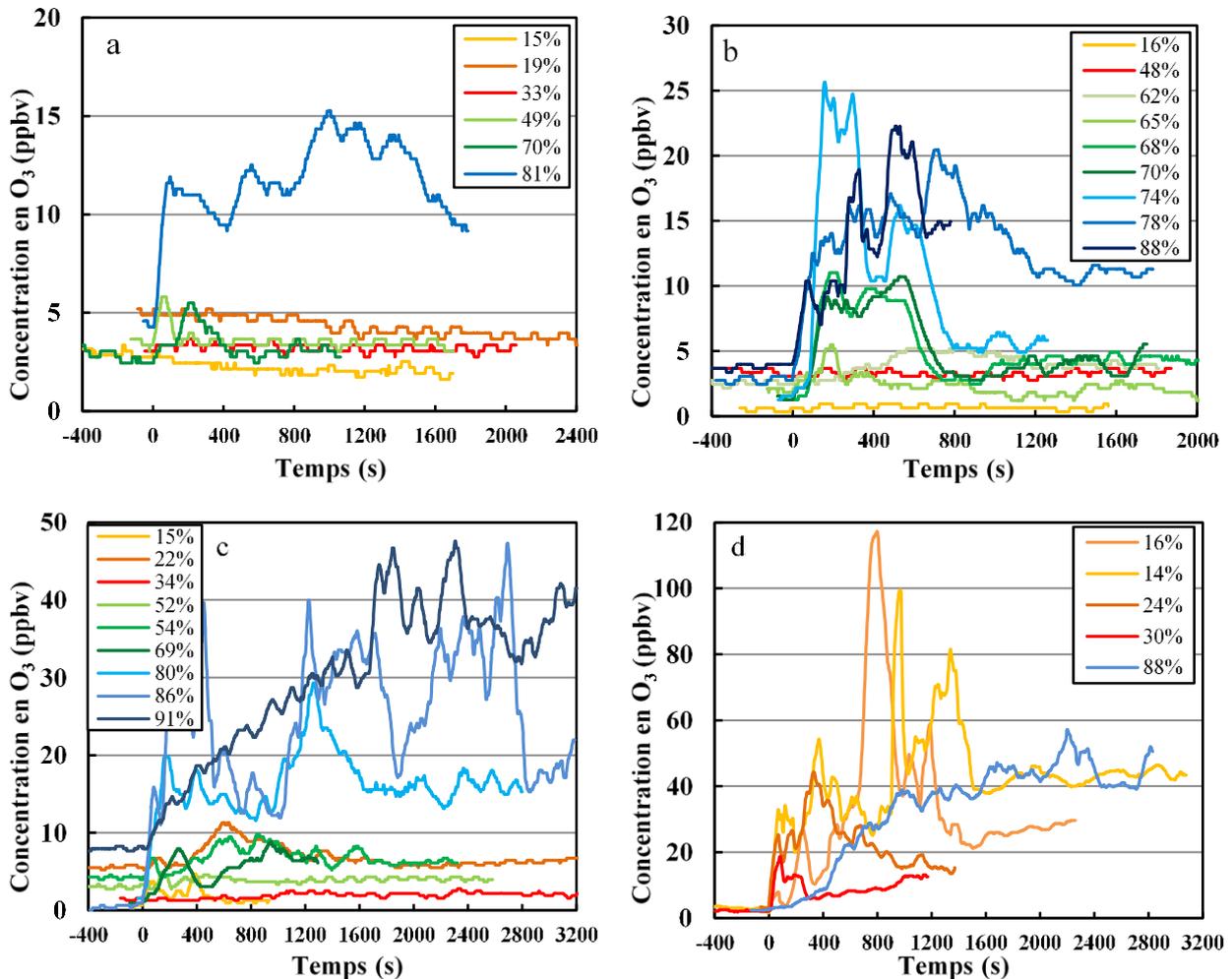


Figure III-24 : Production de l'ozone par le TIP4 dans l'enceinte pour différentes tensions appliquées (a) -4,2 kV, (b) -4,7 kV, (c) -5,1 kV et (d) -7,0 kV et différentes humidités relatives.

Lors de la mise en fonctionnement de l'ioniseur, des bouffées d'ozone peuvent apparaître, particulièrement pour les humidités et tensions élevées. La « stabilisation » de la concentration apparaît aux alentours de 20 minutes. A -7,0 kV, l'augmentation brutale de la concentration est évidente quelle que soit l'humidité, tandis que pour la tension de -4,2 kV, l'accroissement de la concentration n'est pas détectable pour les humidités inférieures ou égales à 70%.

L'émission d'ozone augmente avec la tension appliquée mais également avec l'humidité de manière significative. La présence de vapeur d'eau favorise la formation d'ions dans l'air. Pour les tensions les plus faibles (-4,2, -4,7 et -5,1 kV), l'augmentation de la concentration en ozone est pratiquement insignifiante et difficilement mesurable tant que l'humidité relative est inférieure à 70%. Au-delà de 80%, l'émission d'ozone est détectable : environ 10 à 20 ppbv pour -4,7 kV et 20 à 40 ppbv pour -5,1 kV. Pour une tension de -7 kV, les bouffées initiales sont plus importantes mais les concentrations après stabilisation restent inférieures à 60 ppbv quelle que soit l'humidité.

L'ioniseur utilisé dans ces conditions permet de respecter la norme proposée par l'OMS [6].

3.3.2.2. Mesure en canalisation

Concernant le TIP4, les mesures réalisées dans la canalisation ont montré que quels que soient le débit (25 à 72 m³.h⁻¹), l'humidité (entre 28% et 38%) et la tension appliquée (de -4 à -6 kV), l'augmentation de la concentration en ozone n'est pas détectable avec nos moyens analytiques.

Au passage du TIP8 la concentration en ozone augmente très légèrement. Cette augmentation est mesurée dans différentes conditions opératoires et environnementales (tension d'ionisation, tension de collecte, vitesse d'air, etc.) et reportée dans le Tableau III-5. L'augmentation de la concentration en ozone est faible et toujours inférieure à 10 ppbv dans les conditions testées. Il faut noter que la précision de ces mesures est estimée à quelques ppbv.

La faible production de l'ozone est un avantage remarquable des ioniseurs TIP4 et TIP8 qui s'explique par la très faible intensité du courant due à la géométrie des électrodes émissives. En effet, Boelter et Davidson [203] ont montré que l'intensité du courant de la décharge est un paramètre essentiel affectant la production de l'ozone. Ils ont également montré que la réduction du diamètre de l'électrode de décharge conduit à une baisse de la production d'ozone.

Tableau III-5 : Augmentation de la concentration en ozone généré par le TIP8.

Tension d'ionisation (kV)	-5	-6	-7	-7	-7	-7	-7	-5	-7	-7				
Tension de collecte (kV)		-5,2	+5,0	-5,2	-5,2			+2,5	-5,2	+5,0				
Vitesse d'air (m.s ⁻¹)		1	1	1	2			1	1	1				
HR (%)		34	41	34	33	45	60	75	34	36				
Distance entre l'ionisation et le collecteur (cm)		22	6	22				6	22	38	6			
Augmentation de la concentration en ozone (ppbv)	1,2	4,0	3,1	5,6	4,7	3,1	2,0	2,8	3,8	4,5	8,7	3,1	2,3	5,1

4. Efficacité de collecte de particules

L'efficacité de collecte des trois procédés mis en œuvre est évaluée grâce à la mesure de la concentration en particules réalisée en sortie de la canalisation, d'une part, quand les tensions sont nulles (N_{OFF}) et, d'autre part, quand les tensions sont appliquées (N_{ON}).

L'efficacité fractionnelle en nombre $\eta(d_p)$ est définie pour chaque classe de diamètre comme suit :

$$\eta(d_p)(\%) = \left(1 - \frac{N_{ON,i}}{N_{OFF,i}}\right) \cdot 100 \quad (\text{Equation III-5})$$

où $N_{ON,i}$ et $N_{OFF,i}$ sont le nombre de particules par centimètre cube (part.cm^{-3}) dans l' $i^{\text{ème}}$ classe de diamètre de particule lorsque les tensions appliquées sont activées et désactivées.

De même, l'efficacité totale en nombre η est définie comme suit :

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{N_{ON,t}}{N_{OFF,t}}\right) \cdot 100 \quad (\text{Equation III-6})$$

où $N_{ON,t}$ et $N_{OFF,t}$ sont le nombre de particules par centimètre cube (part.cm^{-3}) pour toutes les classes de particules lorsque les tensions appliquées sont activées et désactivées.

Par la suite, les conditions opératoires seront indiquées dans la légende des figures comme suit :

- U_{ESP} , U_{TIP4} , U_{TIP8} : la tension d'ionisation pour l'ESP, le TIP4 et le TIP8 ;
- U_{coll} : la tension de collecte ;
- L : la longueur des plaques ;
- D : la distance entre l'ioniseur et le collecteur ;
- u_a : la vitesse de l'air ;
- N : la concentration totale en particules en entrée (particules entre 11,5 et 365,2 nm) ;
- HR : l'humidité relative ;
- avec alu, sans alu : indique la présence ou l'absence d'une feuille d'aluminium sur les parois de la canalisation.

4.1. Efficacité de collecte par classe de particules pour les 3 procédés

4.1.1. Présentation des courbes d'efficacité fractionnelle

Pour chaque essai la répartition granulométrique est mesurée simultanément avec le NanoScan et le Grimm avant et après application de la haute tension. Les figures ci-dessous (Figure III-25, Figure III-26 et Figure III-27) reportent les répartitions granulométriques mesurées en présence et en absence de champ électrique ainsi que l'efficacité fractionnelle calculée respectivement pour le TIP4, le TIP8 et l'ESP.

Pour tous nos essais, les mesures effectuées au Grimm ne recouvrent pas parfaitement les mesures du NanoScan. Ce décalage est principalement dû à la faible précision du NanoScan pour les particules supérieures à 100 nm, comme l'indique la précision de mesure estimée à partir de 10 mesures successives. Ce décalage peut être particulièrement important quand le nombre de

particules et l'efficacité sont faibles. Rappelons par ailleurs que le NanoScan mesure un diamètre de mobilité électrique alors que le Grimm mesure un diamètre optique ; cependant, ceci ne peut expliquer nos différences comme détaillé au paragraphe 2.3.1. Par ailleurs, au-delà de 1 μm le très faible nombre de particules présentes engendre une forte imprécision et est donc à l'origine d'une incertitude importante sur le calcul de l'efficacité. Ces mesures ne sont donc reportées qu'à titre indicatif.

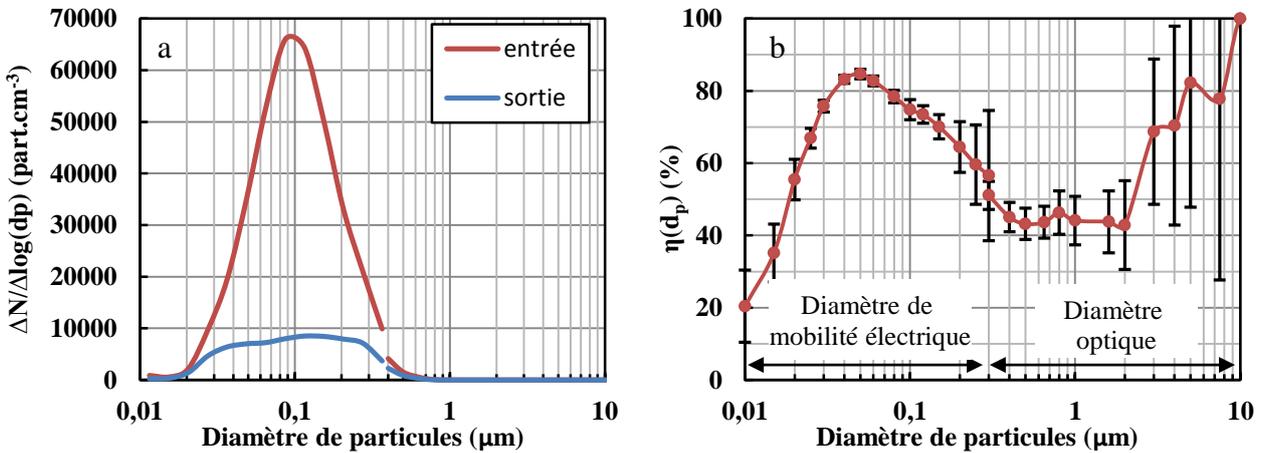


Figure III-25 : (a) Répartition granulométrique de l'aérosol de NaCl et (b) efficacité fractionnelle du **TIP4**. ($U_{\text{TIP4}} = -5,0$ kV, $U_{\text{coll}} = -5,0$ kV, $L = 20$ cm, $D = 8$ cm, $u_a = 1$ m. s^{-1} , $N = 47\,700$ part. cm^{-3} , HR = 36%, avec alu)

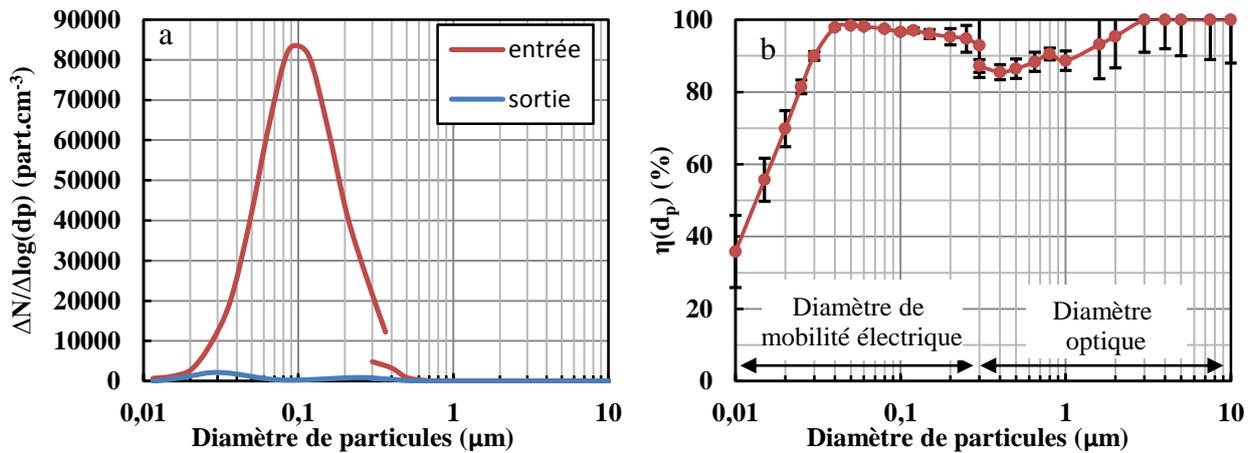


Figure III-26 : (a) Répartition granulométrique de l'aérosol de NaCl et (b) efficacité fractionnelle du **TIP8**. ($U_{\text{TIP8}} = -6,0$ kV, $U_{\text{coll}} = -5,2$ kV, $L = 20$ cm, $D = 22$ cm, $u_a = 1$ m. s^{-1} , $N = 56\,900$ part. cm^{-3} , HR = 34%, avec alu)

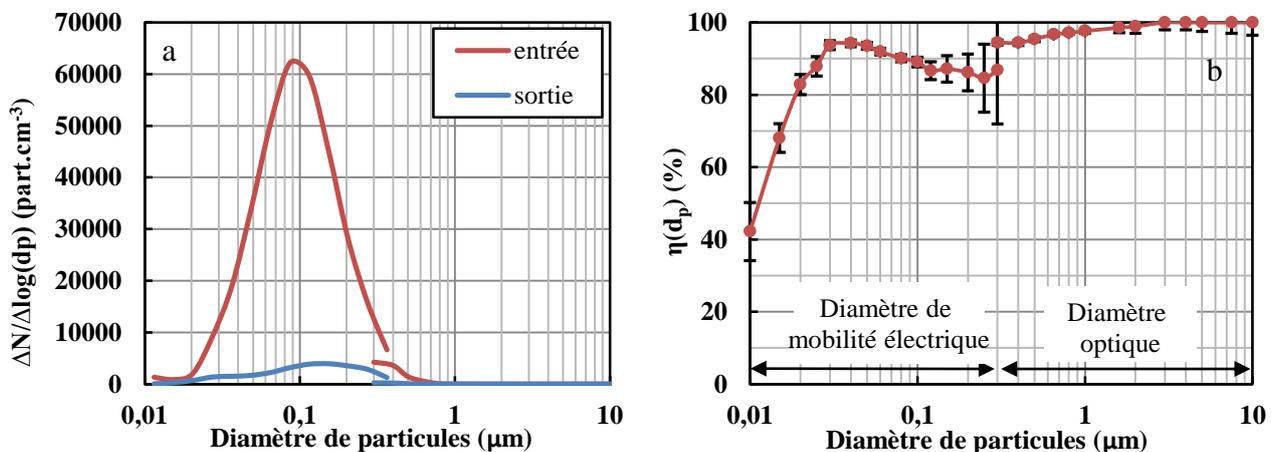


Figure III-27 : (a) Répartition granulométrique de l'aérosol de NaCl et (b) efficacité fractionnelle de l'**ESP**. ($U_{\text{ESP}} = U_{\text{coll}} = -4,3$ kV, $L = 20$ cm, $D = 4$ cm, $u_a = 1$ m. s^{-1} , $N = 42\,300$ part. cm^{-3} , HR = 38%, sans alu)

Les courbes d'efficacité fractionnelle établies pour les trois procédés présentent des similitudes, à savoir un minimum d'efficacité entre 0,1 et 1 μm et une baisse de l'efficacité fractionnelle pour les particules inférieures à quelques dizaine de nanomètres. A titre d'exemple, la Figure III-28 qui reporte la pénétration (1- η) mesurée par Huang *et al.* [204] dans un ESP double étage à l'aide d'un aérosol de saccharose révèle le même comportement.

La chute de l'efficacité fractionnelle pour les particules inférieures à quelques dizaine de nanomètres est reportée par plusieurs auteurs [74,199,204–211] ; la limite de ce régime varie selon les études entre 30 et 80 nm. Pour les ioniseurs (TIP4 et TIP8) la baisse apparaît en dessous de 40 à 50 nm et pour l'ESP la baisse apparaît en-dessous de 30 nm environ. Ce domaine de particules correspond au régime de charge partielle dans lequel les particules acquièrent une charge moyenne inférieure à la charge élémentaire [204]. Si, pour un diamètre donné, la charge moyenne est inférieure à la charge élémentaire, cela signifie que certaines particules de ce diamètre ne sont pas chargées et ne seront donc pas collectées. Ce régime est causé par une faible efficacité de charge en raison de la faible probabilité de collision entre les particules et les ions [204,208,212]. Huang *et al.* [204] montrent que le diamètre correspondant au régime de charge partiel dépend du produit $N_i \cdot t$, dans lequel N_i est la concentration en ions et t le temps de charge (Figure III-29). Si l'on suppose que le temps de charge correspond au temps de passage dans l'étage d'ionisation soit environ 0,16 s pour le TIP4 et que le nombre d'ions est approximativement de $7,85 \cdot 10^6 \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-3}$ (valeur sans aluminium), la valeur de $N_i \cdot t$ est environ égale à $1,3 \cdot 10^6 \text{ s} \cdot \text{cm}^{-3}$. Pour cette valeur, le nombre de charges élémentaires est effectivement inférieur à 1 pour les particules inférieures à 50 nm au moins. Le modèle de charge classique qui suppose que les particules sont au maximum de leur charge tend donc à surestimer l'efficacité de collecte des particules ultrafines.

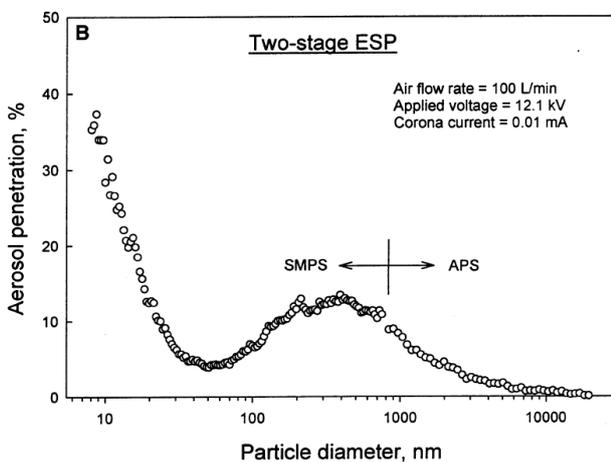


Figure III-28 : Pénétration mesurée dans un ESP à deux étages (aérosol de saccharose) [204].

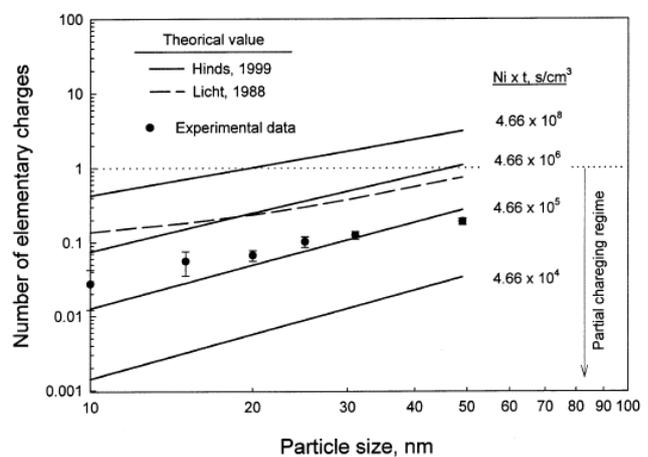


Figure III-29 : Charge moyenne des particules en fonction de leur diamètre en sortie d'un électrofiltre pour différentes valeurs de $N_i \cdot t$ [204].

Le minimum d'efficacité observé entre 0,1 et 1 μm est classiquement obtenu dans les électrofiltres [199,205,213–216]. Ce minimum est une conséquence des mécanismes de charge des particules et est prévu par la modélisation simplifiée de Deutsch-Anderson associée au modèle de charge de Cochet : la charge par diffusion étant prépondérante pour les particules inférieures à 0,1 μm et la charge par champ pour les particules supérieures à 1 μm (ou 0,5 μm selon les auteurs) (partie 3.2.1.). Ceci entraîne une plus faible mobilité électrique des particules entre 0,1 et 1 μm

(Figure I-15), gamme correspondant aux particules les plus pénétrantes (MPPS, *Most Penetrating Particle Size*).

4.1.2. Discussion sur les mécanismes de charge

Etant donnée la configuration des TIP, il est raisonnable de penser que, contrairement à l'ESP, seule la charge par diffusion intervient dans les mécanismes de charge. En effet, la charge par champ est due à la distorsion locale du champ électrique externe autour de la particule chargée. Or pour des aiguilles, le champ électrique décroît très rapidement en s'éloignant de la pointe ; seules les particules entrant dans ce volume sont susceptibles d'être chargées par champ.

Pour alimenter la discussion, la charge des particules est calculée à partir des efficacités que nous avons mesurées expérimentalement. L'efficacité fractionnelle expérimentale permet le calcul de la vitesse de migration des particules dans le collecteur puis de remonter à la charge des particules en amont du collecteur pour chaque diamètre de particule. Ceci a été réalisé, d'une part, à partir du modèle simplifié de Deutsch-Anderson et, d'autre part, à l'aide de la modélisation numérique du collecteur réalisée sous FLUENT ; dans ce cas le modèle de turbulence choisi est le modèle k-ε (Annexe IV). La démarche de calcul de la charge des particules avec le modèle numérique est présentée sur la Figure III-30. Pour le modèle de Deutsch-Anderson, la charge de la particule de diamètre d_p est calculée à partir de l'Equation I-25 et l'Equation I-28 et de l'efficacité de collecte comme suit:

$$Q_p(d_p) = -\frac{Q}{S} \cdot \ln(1 - \eta(d_p)) \cdot \frac{3\pi\mu d_p}{E.C_c} \quad \text{Equation III-7}$$

avec E le champ dans le collecteur ($V.m^{-1}$) et $\eta(d_p)$ l'efficacité expérimentale pour la particule de diamètre d_p .

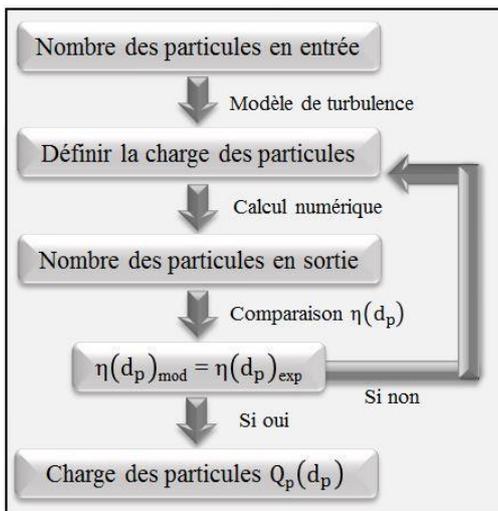


Figure III-30 : Démarche de calcul de la charge des particules avec le modèle numérique.

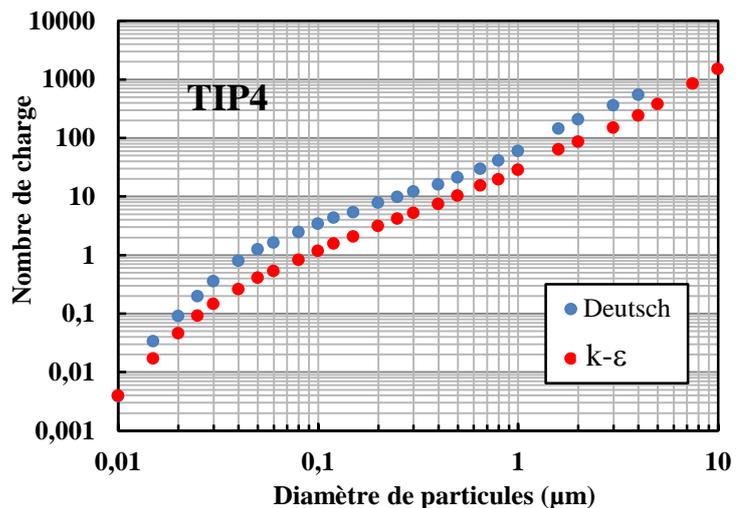


Figure III-31 : Nombre de charge des particules dans le TIP4. Nombre de charges calculés à partir des efficacités fractionnelles expérimentales (modèle de Deutsch-Anderson et modèle numérique k-ε).

La Figure III-31 reporte le nombre de charges portées par les particules (Q_p/e) calculé à partir du modèle de Deutsch-Anderson et du modèle numérique pour un essai effectué avec le TIP4. Le modèle

de Deutsch-Anderson conduit à des charges deux à trois fois supérieures à celles calculées par le modèle numérique. Ceci signifie qu'il sous-estime l'efficacité du collecteur par rapport au modèle numérique. Quelles que soient les conditions opératoires, nous observons approximativement le même écart.

Par ailleurs, d'après le modèle numérique, la charge de la particule est inférieure à la charge élémentaire e ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C) pour les particules inférieures à $0,1 \mu\text{m}$ environ ; ce qui confirme l'existence du régime de charge partielle.

La charge des particules atteinte grâce au seul mécanisme de diffusion est calculée à partir du modèle de diffusion développé par White [69] (Annexe III) :

$$Q_{p,d}(t) = \frac{2\pi\epsilon_0 k_B T d_p}{e} \ln\left(1 + \frac{t}{\tau_d}\right) \quad \text{Equation III-8}$$

avec τ_d la constante de temps de charge par diffusion (s) : $\tau_d = \frac{8\epsilon_0 k_B T}{d_p C_i N_i e^2}$. k_B est la constante de Boltzmann, C_i est la vitesse thermique moyenne des ions, habituellement prise égale à $240 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [50].

Le nombre de charges est calculé pour quatre valeurs de la concentration en ions (N_i) choisies dans la gamme de ce que nous avons mesuré en sortie des TIP. Le nombre de charges est tracé sur la Figure III-32 et l'efficacité de collecte correspondante sur la Figure III-33.

La concentration en ions dans la zone de charge influe énormément l'efficacité calculée ; or non seulement la mesure de N_i est très imprécise mais sa valeur diminue très rapidement au fur et à mesure que l'on s'éloigne des aiguilles (Figure III-20). Il est donc délicat de supposer une concentration constante dans la zone de charge.

Par ailleurs, le modèle numérique du collecteur permet de mieux rendre compte des efficacités mesurées au-delà de $0,1 \mu\text{m}$ dans les conditions de la Figure III-33.

La comparaison de la valeur calculée par le modèle de White et des valeurs mesurées à partir de nos efficacités expérimentales montre que le modèle a tendance à surestimer la charge des plus petites particules dans le régime de charge partielle et à sous-estimer la charge des plus grosses dans le régime de charge par champ. Cependant, pour ces dernières, il faut rappeler que les imprécisions de mesure sont très importantes.

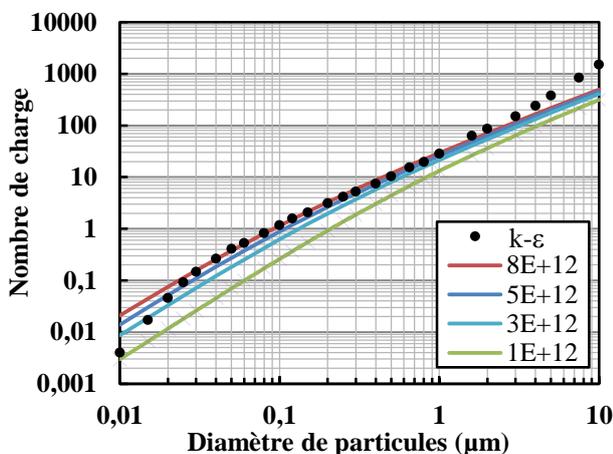


Figure III-32 : Nombre de charge calculé à partir du modèle de diffusion de White pour 4 concentrations en ions ($\text{ions}\cdot\text{m}^{-3}$).

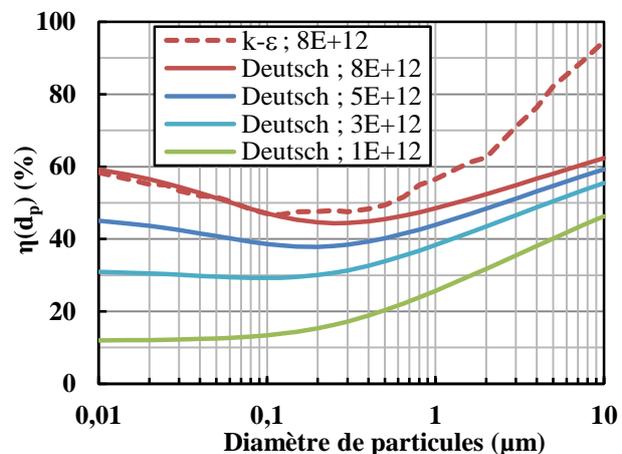


Figure III-33 : Efficacité de collecte mesurée par le modèle Deutsch-Anderson et modèle numérique pour 4 concentrations en ions ($\text{ions}\cdot\text{m}^{-3}$).

D'après ces résultats, on peut supposer que la charge par diffusion est très majoritaire dans les TIP ; cependant on ne peut exclure la charge par champ qui permet d'expliquer les bonnes efficacités obtenues au-delà de 1 μm .

4.2. Optimisation géométrique de l'électrofiltre et des conditions opératoires

L'efficacité de collecte des TIP4 et TIP8 est mesurée pour différentes conditions opératoires et plusieurs géométries et comparée à celle de l'ESP.

4.2.1. Paroi conductrice relié à la masse

Des essais ont été réalisés avec le TIP4 en recouvrant la paroi en PMMA autour de l'ioniseur d'une feuille d'aluminium reliée à la terre. L'efficacité est comparée à celle obtenue sans feuille et reportée sur la Figure III-34. L'efficacité fractionnelle est reportée sur la courbe de gauche alors que le graphe de droite indique l'efficacité « totale » pour trois classes de particules :

- La première (10 à 25 nm) rend compte du régime de charge partielle ; étant donnée la répartition granulométrique, cette efficacité correspond majoritairement aux particules de 20 à 25 nm pour lesquelles l'incertitude sur l'efficacité est généralement inférieure à ± 3 .
- La deuxième (30 à 300 nm) de la charge par diffusion ; cette efficacité correspond majoritairement aux particules de 60 à 100 nm pour lesquelles l'incertitude sur l'efficacité est généralement inférieure à ± 3 .
- Et la troisième (300 nm à 10 μm) représentative des microparticules ; pour l'ESP au moins on pourra parler de charge par champ ; cette efficacité correspond majoritairement aux particules de 300 nm mesurée par le GRIMM pour lesquelles l'incertitude sur l'efficacité est généralement inférieure à ± 4 . Ce diamètre peut être assimilé aux particules les plus pénétrantes.

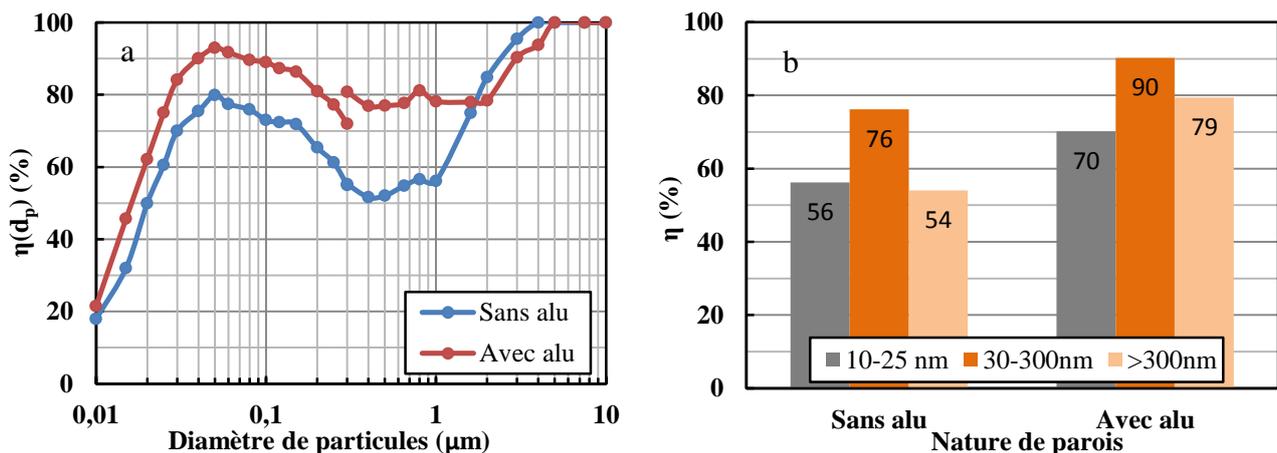


Figure III-34 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du **TIP4** en présence et en absence d'une feuille d'aluminium.

($U_{\text{TIP4}} = -5,0 \text{ kV}$, $U_{\text{coll}} = 5,3 \text{ kV}$, $L = 20 \text{ cm}$, $D = 8 \text{ cm}$, $u_a = 1 \text{ m.s}^{-1}$, $N = 99\,500 \text{ part.cm}^{-3}$, $\text{HR} = 44\%$)

Relier la paroi conductrice à la masse permet d'augmenter significativement l'efficacité de collecte pour toutes les classes de particules. Elle passe de 56 à 70% pour les plus petites, de 76 à 90% pour les particules de 30 à 300 nm et de 54 à 79% pour les particules de 300 nm à 10 μm . Or la

mesure des ions a montré qu'en présence de l'aluminium à la paroi, la concentration en ions est significativement plus faible. Pour une tension de -5 kV et une humidité de 43%, la concentration en ions négatifs est environ 5 fois inférieure en présence qu'en absence d'aluminium (Tableau III-3). Or le modèle de charge par diffusion de White prévoit que la charge atteinte pour un diamètre donné ne dépende que de la concentration et de la vitesse moyenne des ions et du temps de séjour dans la zone de charge.

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence des propriétés de la surface de collecte sur l'efficacité d'un ioniseur disposé dans une enceinte [45,49,198]. En présence de surfaces isolantes, l'injection continue des ions unipolaires conduit à former des champs électriques locaux près de la surface en raison de l'accumulation des particules chargées ou des ions et par la suite, un bouclier électrostatique. Ce bouclier pourrait repousser les particules chargées et empêcher leur dépôt si les parois sont isolantes [45,198,217,218]. Au contraire, en présence d'une feuille d'aluminium, la différence de potentiel entre les particules chargées et les parois conductrices reliées à la terre peut créer une force d'attraction électrostatique favorable au dépôt des particules. En d'autres termes, la canalisation contenant l'ioniseur ferait office de collecteur si elle est conductrice et reliée à la masse. En effet, après chaque test mené en présence de l'aluminium, nous avons constaté une couche de dépôt des particules sur la surface des parois que nous n'avons pas pu quantifier. Cependant, en augmentant la longueur de la conduite entre l'ioniseur et le collecteur, le rendement de filtration n'est pas affecté que ce soit avec le TIP4 ou le TIP8 (Figure III-35) ; une section de 12 cm de longueur a été ajoutée entre le TIP4 et le collecteur et 16 cm après le TIP8.

Pour expliquer l'augmentation de l'efficacité en présence de la feuille d'aluminium, on peut également émettre l'hypothèse qu'en sa présence le champ électrique est modifié. Cependant, nous n'avons pas pu réaliser les mesures permettant de valider cette hypothèse.

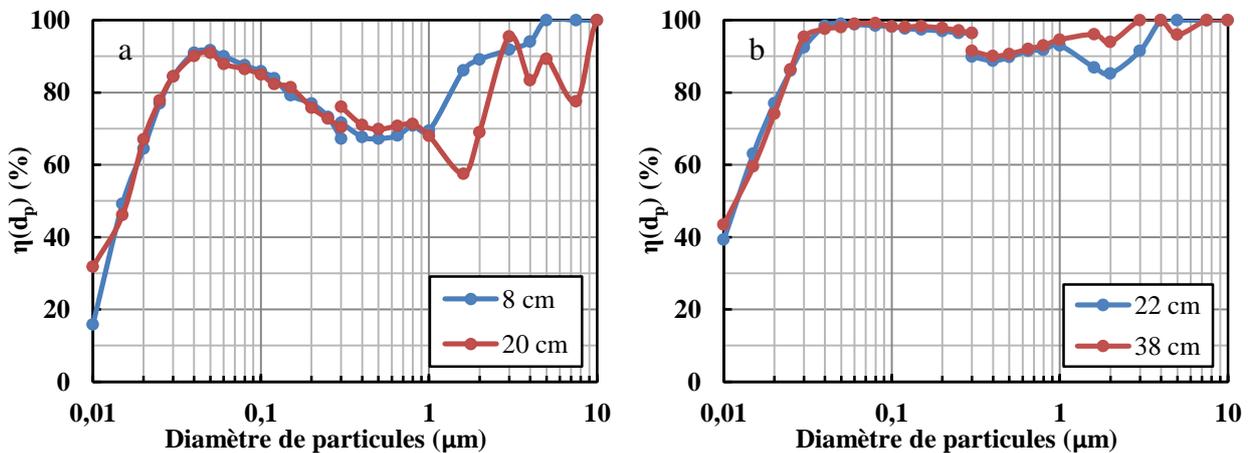


Figure III-35 : Efficacité fractionnelle (a) du **TIP4** et (b) du **TIP8** pour 2 longueurs de canalisation. ($U_{\text{TIP4}} = -5,0 \text{ kV}$, $U_{\text{TIP8}} = -7,0 \text{ kV}$, $U_{\text{coll}} = 5,0 \text{ kV}$, $L = 20 \text{ cm}$, $u_a = 1 \text{ m.s}^{-1}$, $\text{HR} = 37\%$, avec alu)

4.2.2. Polarité de l'ionisation et de la collecte

4.2.2.1. L'ESP

Dans le cas de l'ESP, les polarités de l'ionisation et de la collecte peuvent être modifiées indépendamment l'une de l'autre. Pour les essais 1 à 6, la tension est identique pour les deux polarités, l'intensité de l'ionisation est donc inférieur en tension positive (Tableau III-6). Pour les essais 7 à 10,

l'intensité est fixée à 0,2 mA pour les deux polarités, la tension de l'ionisation est donc légèrement supérieure en tension positive (Tableau III-7).

Tableau III-6 : Récapitulatif des conditions opératoires des essais à tension constante.

	1	2	3	4	5	6
	P/P	N/N	P/P	N/P	P/N	N/N
Tension d'ionisation (kV)	+5	-5	+4,3	-4,3	+4,3	-4,3
Intensité de l'ionisation (mA)	0,35	0,7	0,1	0,2	0,1	0,2
Tension du collecteur (kV)	+5	-5	+4,3	+4,3	-4,3	-4,3

Tableau III-7 : Récapitulatif des conditions opératoires des essais à intensité constante.

	7	8	9	10
	P/P	N/P	P/N	N/N
Tension d'ionisation (kV)	+4,64	-4,33	+4,64	-4,33
Intensité de l'ionisation (mA)	0,2	0,2	0,2	0,2
Tension du collecteur (kV)	+4,64	+4,33	-4,64	-4,33

Les essais 1 et 2 menés à + et -5 kV ne permettent pas de voir de différence étant données les efficacités obtenues très élevées (Figure III-36).

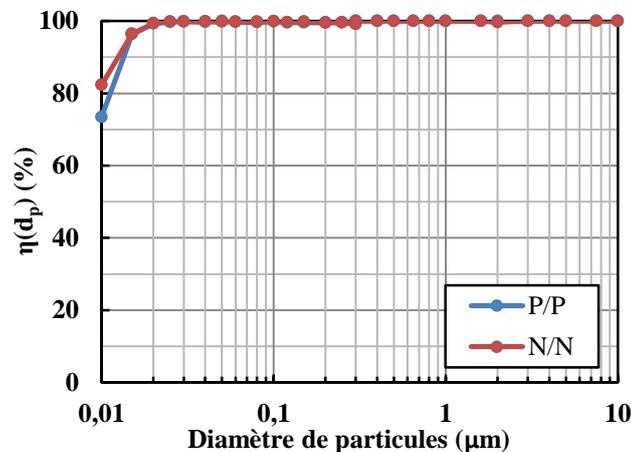


Figure III-36 : Efficacité fractionnelle de l'ESP pour une tension de + ou - 5 kV. (L = 20 cm, D = 4 cm, $u_a = 1 \text{ m.s}^{-1}$, N = 70 500 part.cm⁻³, HR = 38%)

La Figure III-37 reporte les efficacités fractionnelles pour les essais 3 à 6 réalisés avec une tension de + ou - 4,3 kV et la Figure III-38 les essais 7 à 10 menés avec une intensité de 0,2 mA. L'efficacité totale est reportée sur la Figure III-39 pour les trois classes de particules. Il apparaît que la polarité n'a pas d'influence majeure sur l'efficacité de l'ionisation. Cela peut surprendre étant données les différences phénoménologiques significatives qui existent entre une décharge couronne positive et négative. La concentration en ions dans la décharge négative est d'ailleurs supérieure à celle des ions dans la décharge positive.

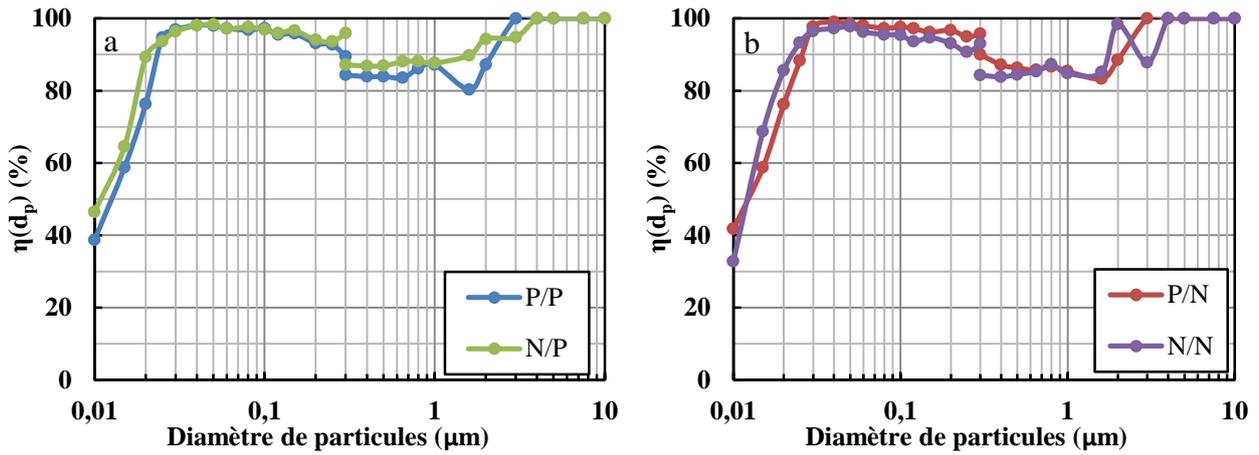


Figure III-37 : Efficacité fractionnelle de l'ESP pour (a) les essais 3 et 4 et (b) les essais 5 et 6 (4,3 kV).
($L = 20$ cm, $D = 20$ cm, $u_a = 1$ m.s⁻¹, $N = 15\ 200$ part.cm⁻³, HR = 39%)

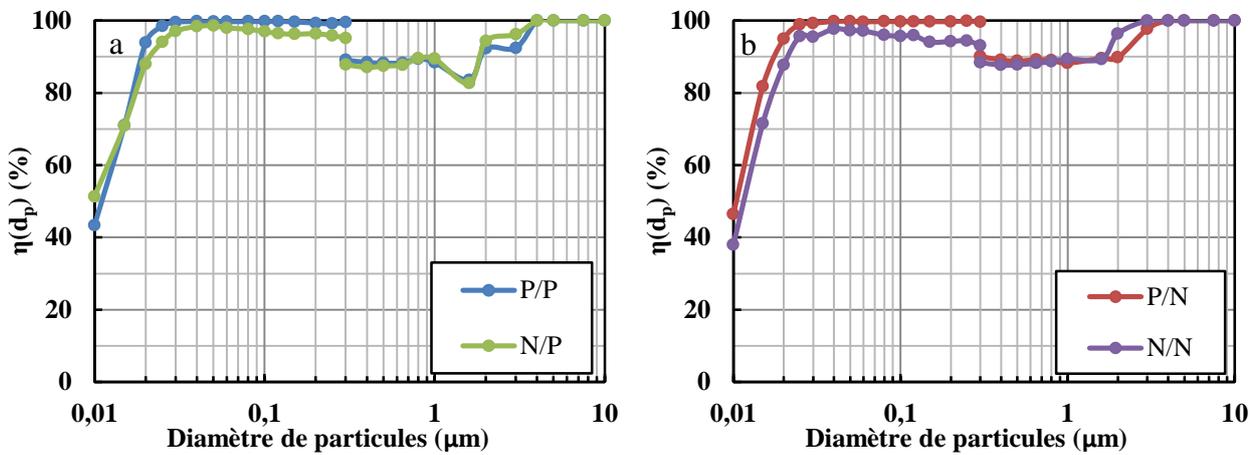


Figure III-38 : Efficacité fractionnelle de l'ESP pour (a) les essais 7 et 8 et (b) les essais 9 et 10 (0,2 mA).
($L = 20$ cm, $D = 20$ cm, $u_a = 1$ m.s⁻¹, $N = 18\ 600$ part.cm⁻³, HR = 38%)

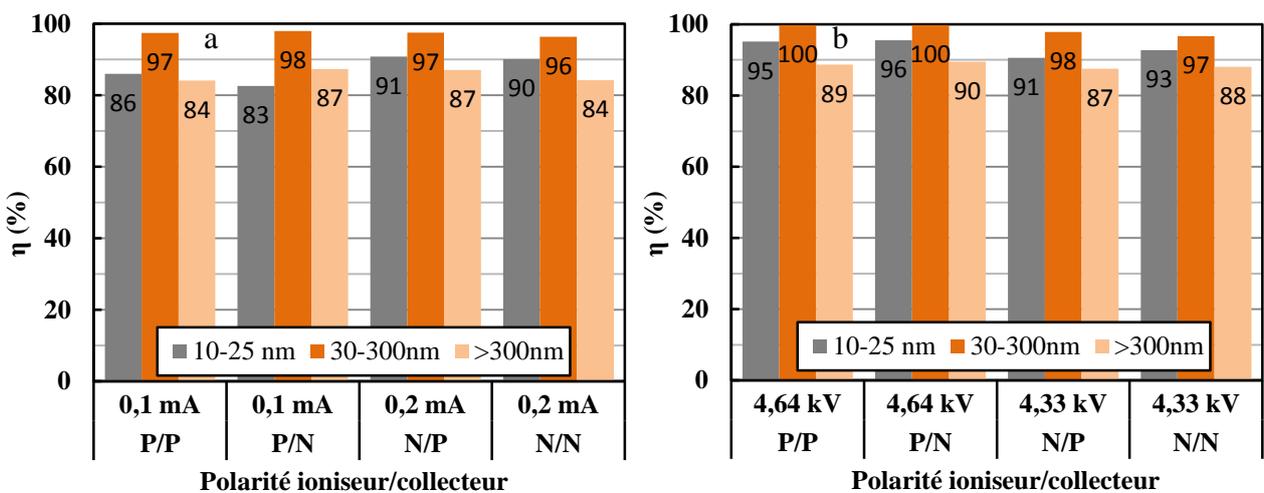


Figure III-39 : Efficacité totale de l'ESP pour (a) une tension de 4,3 kV et (b) une intensité de 0,2 mA.

Plusieurs auteurs ont obtenu de fortes différences en modifiant la polarité de l'ionisation généralement en faveur de la décharge négative. C'est le cas en particulier de Boichot [74], avec un

électrofiltre de type fil-matrice poreuse cylindrique et des particules diesel. Il observe une efficacité massique très supérieure pour la tension négative à même intensité. Il remarque que cela est d'autant plus surprenant qu'en tension négative le champ électrique est moins important puisque le potentiel est plus bas. Huang *et al.* [219] et Kocik *et al.* [220] ont observé des efficacités supérieures en tension négative pour une même valeur de la tension. Nouri *et al.* [221] observent une différence significative favorable à la polarité négative pour une humidité de 40%. Cependant la différence entre les deux polarités devient négligeable pour une humidité relative de 70%.

Quelques remarques peuvent cependant être faites au regard de la Figure III-39.

Une tension élevée est favorable aux mécanismes de charge par champ et donc aux grosses particules alors qu'une intensité élevée qui traduit une concentration en ions élevées est plutôt favorable aux mécanismes de charge par diffusion et donc aux plus petites particules [66,67].

- Pour une même intensité, l'efficacité est très légèrement supérieure avec une ionisation positive pour toutes les particules (Figure III-39(b)). Cela peut s'expliquer par la tension plus élevée sur les deux étages de l'ESP (ionisation et collecte).
- Pour une même intensité, l'efficacité des plus petites particules est supérieure avec une ionisation négative (Figure III-39(a)). Pour les particules supérieures à 30 nm, on n'observe aucune différence significative. Ceci confirme le fait qu'une intensité élevée est favorable à la charge par diffusion des plus petites particules.

Il semble donc que les faibles différences que nous observons puissent s'expliquer par le changement de l'intensité et de la différence de potentiel plutôt que par la polarité de la décharge. Quoi qu'il en soit, si l'on considère les quantités d'ozone générées en tension négative, il sera préférable de travailler avec une ionisation positive. Par ailleurs, en ce qui concerne la polarité de la collecte, aucune différence n'est visible.

4.2.2.2. Polarité du collecteur pour le TIP4 et le TIP8

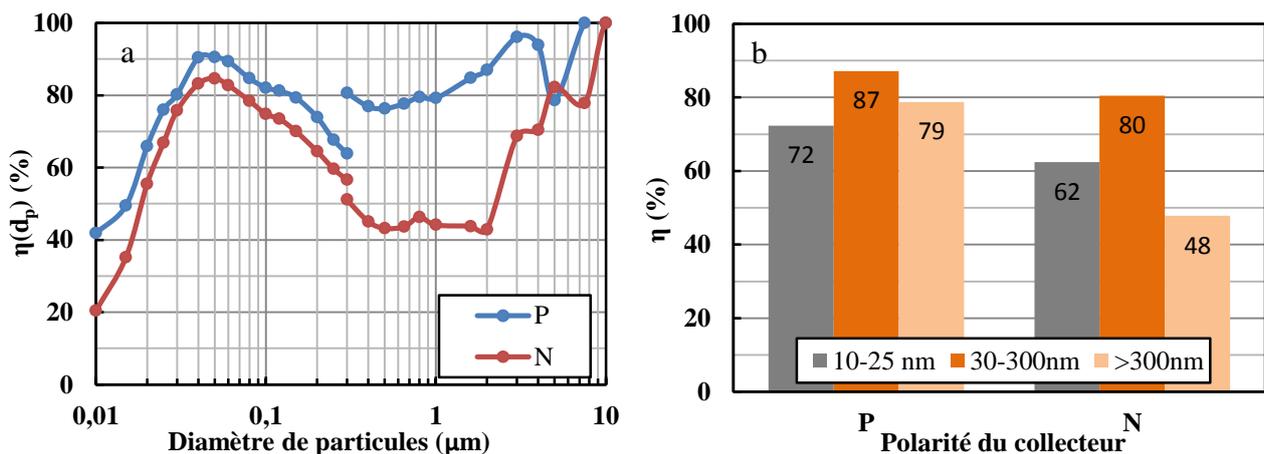


Figure III-40 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du **TIP4** pour les deux polarités du collecteur.
 ($U_{TIP4} = -5,0$ kV, $U_{coll} = 5,0$ et $-5,0$ kV, $L = 20$ cm, $D = 8$ cm, $u_a = 1$ m.s⁻¹,
 $N = 47\ 700$ part.cm⁻³, HR = 36%, avec alu)

En ce qui concerne les TIP, seule la polarité du collecteur est modifiable. Les Figure III-40 et Figure III-41 présentent l'influence de la polarité du collecteur pour le TIP4 et le TIP8. Contrairement aux résultats obtenus avec l'ESP, la polarité de la collecte affecte significativement

l'efficacité des TIP. La collecte en tension positive est favorable, particulièrement pour les grosses particules de plus de 0,3 μm . Dans le collecteur, la différence de potentiel entre la particule négativement chargée et la plaque de collecte est supérieure si celle-ci est alimentée en tension positive ; ceci pourrait favoriser les mécanismes d'adhésion de la particule à la paroi et limiter leur réentraînement. Dans ce cas, il serait préférable de travailler avec des polarités différentes entre l'ionisation et la collecte. Ce phénomène n'a pas été rapporté par un autre auteur et n'était pas visible pour l'ESP.

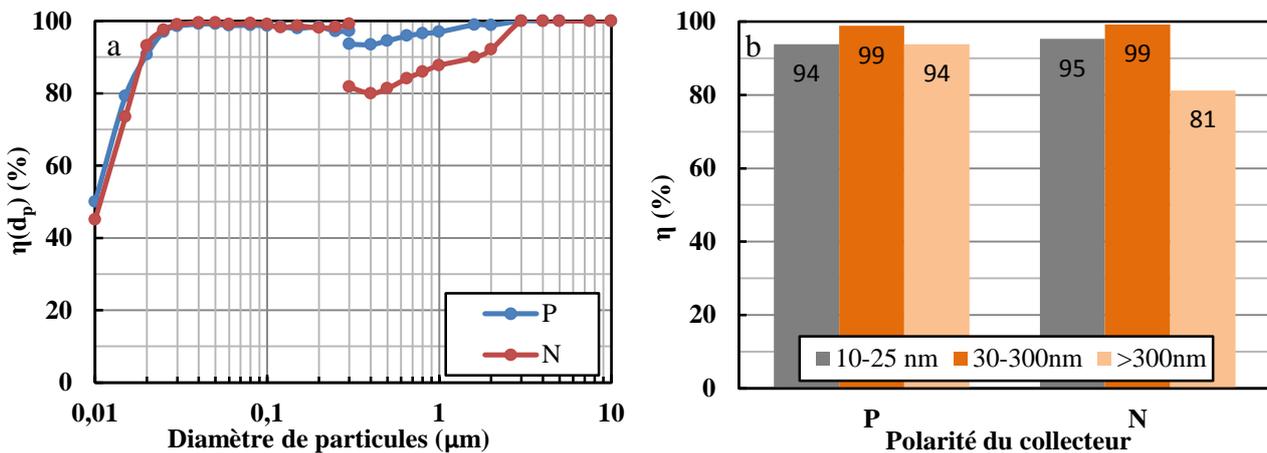


Figure III-41 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du TIP8 pour les deux polarités du collecteur. ($U_{TIP8} = -7,0 \text{ kV}$, $U_{coll} = 5,0$ et $-5,0 \text{ kV}$, $L = 20 \text{ cm}$, $D = 6 \text{ cm}$, $u_a = 1 \text{ m.s}^{-1}$, $N = 20 \text{ } 100 \text{ part.cm}^{-3}$, $HR = 41\%$, avec alu)

4.2.3. Tension d'ionisation

Pour l'ESP, l'accroissement de la tension d'ionisation au-delà de la tension d'amorçage (4,2 kV en positif et -4,0 kV en négatif) augmente l'efficacité de collecte quel que soit le diamètre des particules (Figure III-42 et Figure III-43). Pour une tension de -5 kV, l'efficacité totale de collecte des particules inférieures à 0,3 μm est de 99,7% ; elle est supérieure à 99,98% pour les particules supérieures à 0,3 μm . Ces résultats sont dus à l'augmentation de la vitesse et du taux de charge des particules. Selon la loi de Cochet, la charge à saturation est proportionnelle au champ électrique (Annexe III). Certains auteurs attribuent en partie cette augmentation de l'efficacité à l'accroissement du vent ionique qui se produit lorsque des ions générés par la décharge couronne entrent en collision avec des particules non chargées. En effet, ils ont montré que le vent ionique augmente avec la tension appliquée et favorise le déplacement des particules de l'électrode émettrice vers l'électrode de collecte [222,223].

Par ailleurs, quelques auteurs relèvent une augmentation du diamètre de la particule la plus pénétrante (MPPS) avec l'augmentation de la tension [219]. Ceci n'a pas pu être mis en évidence avec nos résultats car dès que la tension d'amorçage est dépassée, l'efficacité est supérieure à 99,5% pour les particules supérieures à 0,3 μm .

L'influence de la tension appliquée à l'étage d'ionisation du TIP4 et du TIP8 est présentée sur la Figure III-44 et la Figure III-45. On observe également pour les TIP une augmentation de l'efficacité avec la tension d'ionisation pour la quasi-totalité des diamètres. Il est à noter qu'une tension de -4 kV avec le TIP4 conduit à des efficacités très faibles particulièrement pour les particules les plus pénétrantes.

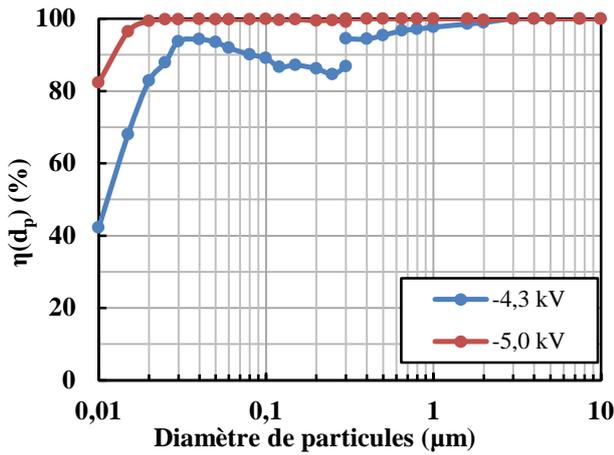


Figure III-42 : Efficacité fractionnelle de l'ESP pour deux tensions négatives. ($L = 20$ cm, $D = 4$ cm, $u_a = 1$ m.s⁻¹, $N = 70\ 500$ part.cm⁻³, HR = 38%)

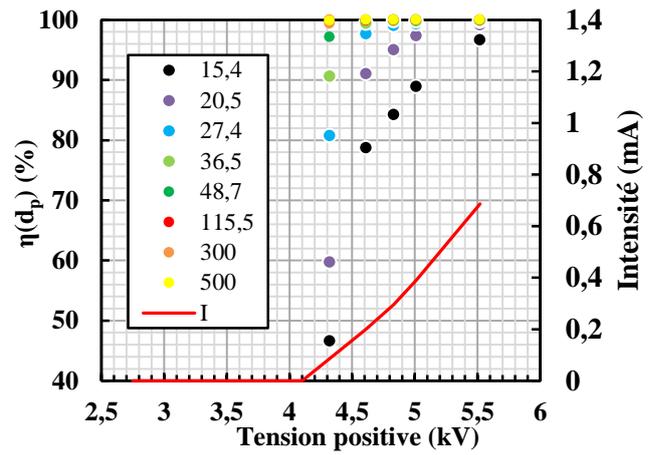


Figure III-43 : Efficacité de l'ESP en fonction de la tension positive pour 8 diamètres de particules (nm). ($L = 20$ cm, $D = 4$ cm, $u_a = 1$ m.s⁻¹, $N = 79\ 600$ part.cm⁻³, HR = 38%)

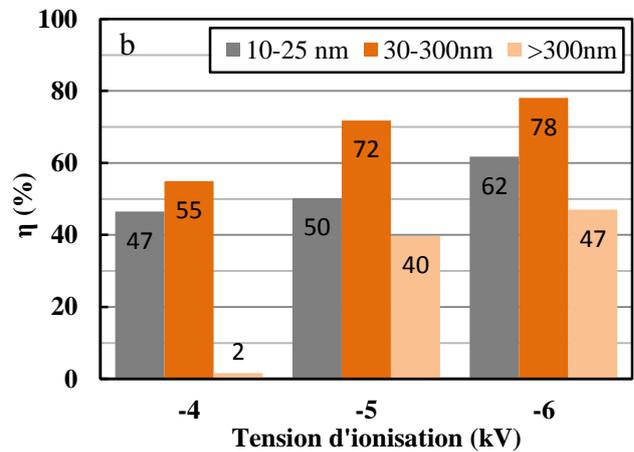
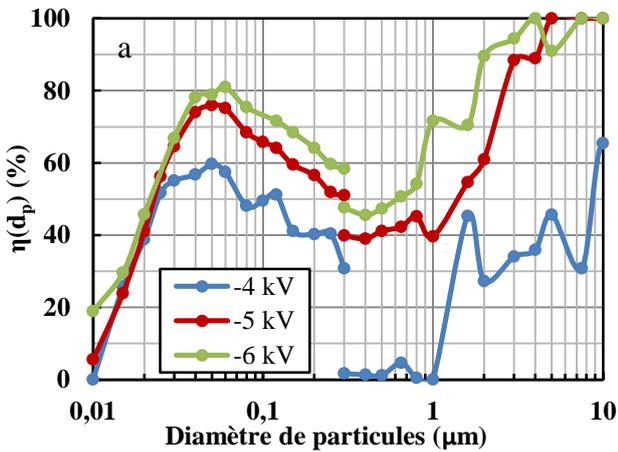


Figure III-44 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du **TIP4** pour trois tensions d'ionisation. ($U_{coll} = 5,0$ kV, $L = 20$ cm, $D = 8$ cm, $u_a = 1$ m.s⁻¹, $N = 99\ 500$ part.cm⁻³, HR = 31%, sans alu)

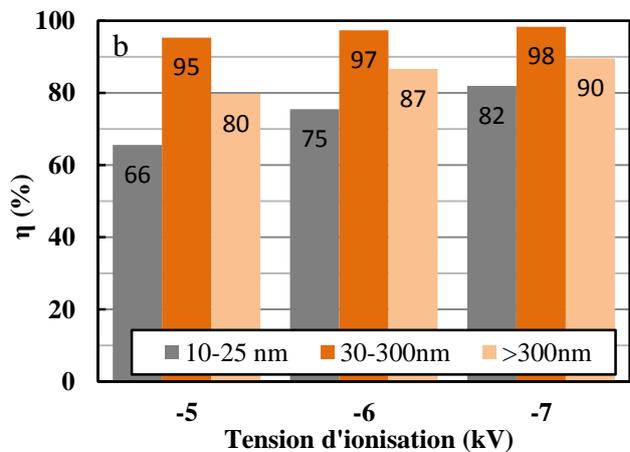
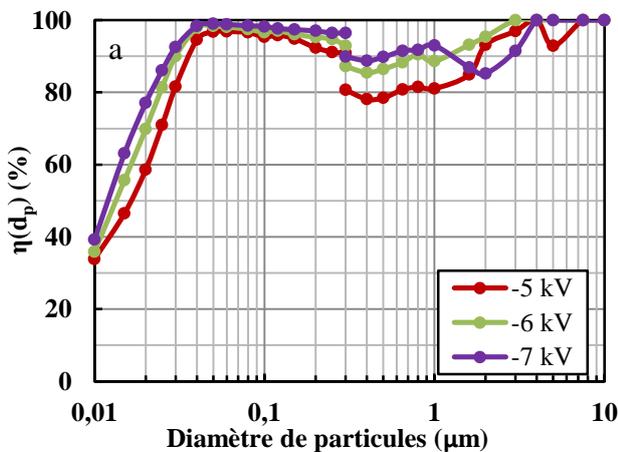


Figure III-45 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du **TIP8** pour trois tensions d'ionisation. ($U_{coll} = -5,2$ kV, $L = 20$ cm, $D = 22$ cm, $u_a = 1$ m.s⁻¹, $N = 60\ 700$ part.cm⁻³, HR = 34%, avec alu)

4.2.4. Tension de collecte

La tension appliquée au collecteur est un paramètre essentiel de l'électrofiltre. Les mesures ont été réalisées avec le TIP4 avec une paroi isolante (Figure III-46) puis une paroi conductrice (Figure III-47) pour 4 tensions du collecteur entre 1,67 et 4,97 kV. En comparant les deux figures, on observe ici encore l'effet bénéfique des parois conductrices. Dans les deux cas, l'efficacité de collecte s'accroît significativement avec l'augmentation de la tension de collecte pour les particules supérieures à quelques dizaine de nanomètres. Dans le régime de charge partielle, on n'observe pas ou peu de différence. La vitesse de migration des particules vers les plaques de collecte dépend de l'intensité du champ électrique. L'augmentation de la tension de collecte a donc un effet plus important sur les particules de faible mobilité électrique, donc les plus grosses [61,209].

$$u_p = \frac{Q_p E C_c}{3\pi\mu d_p} \quad \text{Equation III-9}$$

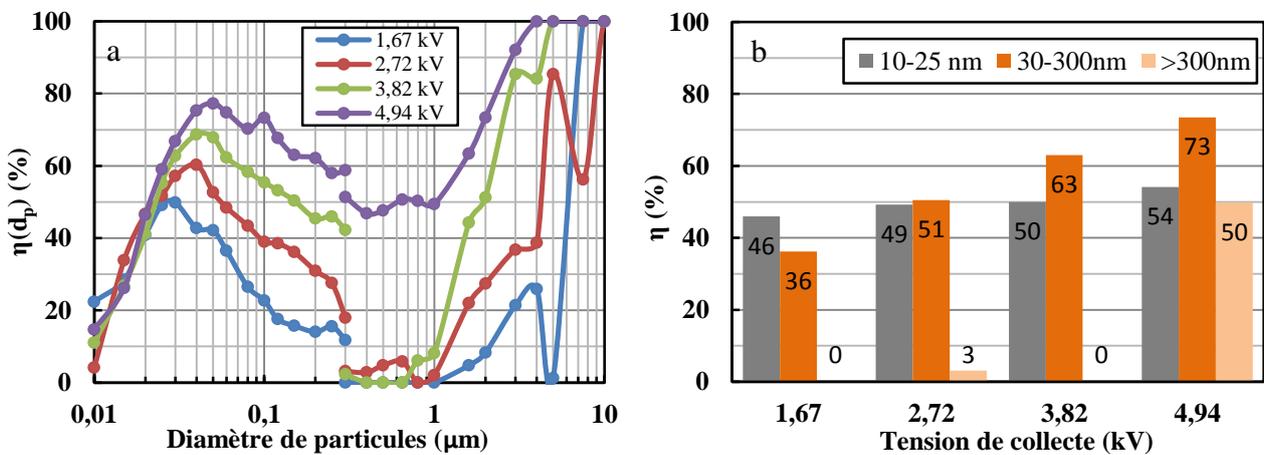


Figure III-46 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du **TIP4** pour 4 tensions de collecte sans aluminium. ($U_{TIP4} = -5,0$ kV, $L = 20$ cm, $D = 8$ cm, $u_a = 1$ m.s⁻¹, $N = 126\ 300$ part.cm⁻³, HR = 36%, sans alu)

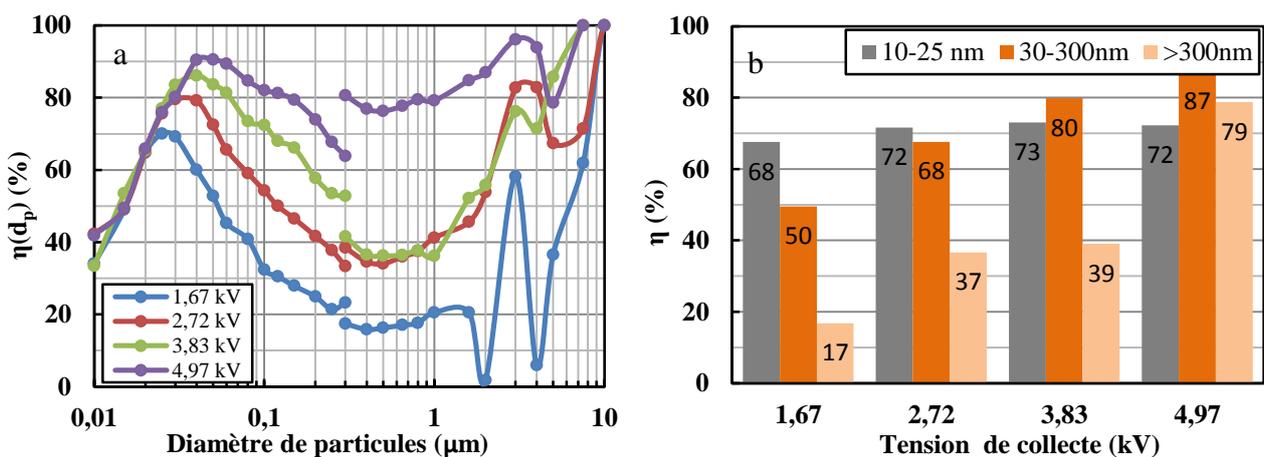


Figure III-47 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du **TIP4** pour 4 tensions de collecte avec aluminium. ($U_{TIP4} = -5,0$ kV, $L = 20$ cm, $D = 8$ cm, $u_a = 1$ m.s⁻¹, $N = 48\ 900$ part.cm⁻³, HR = 38%, avec alu)

Les efficacités fractionnelles sont calculées à l'aide du modèle de Deutsch-Anderson et du modèle numérique (modèle de turbulence k-ε) de notre collecteur (Figure III-48). La charge des particules est calculée à partir de l'essai réalisé avec une tension de 4,97 kV. En supposant que cette

charge est indépendante de la tension du collecteur, l'efficacité est alors recalculée pour les autres tensions. Les résultats du modèle de turbulence transition SST sont reportés dans l'Annexe V. Le modèle numérique k-ε, même s'il n'est pas complètement satisfaisant, est plus proche de nos résultats expérimentaux en particulier dans le domaine correspondant aux particules les plus pénétrantes (MPPS). Par contre, les deux modèles prédisent une chute de l'efficacité dans le régime de charge partielle beaucoup plus importante que ce que nous avons mesuré en baissant la tension appliquée.

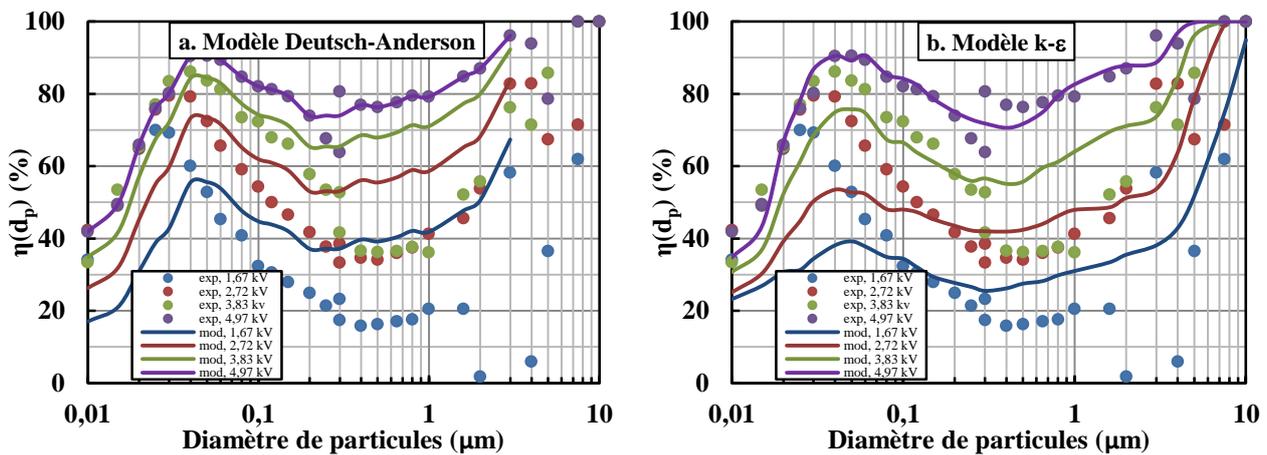


Figure III-48 : Modélisation de l'efficacité fractionnelle à l'aide (a) du modèle de Deutsch-Anderson et (b) du modèle numérique k-ε pour l'essai **TIP4** pour 4 tensions de collecte. (Points : résultats expérimentaux ; courbe : modélisation).

4.2.5. Vitesse d'air, longueur des plaques et temps de séjour

La vitesse d'air est un critère essentiel pour évaluer la performance d'un procédé de dépoussiérage, qui est généralement un compromis entre la capacité de traitement et l'efficacité de collecte. Notre procédé pouvant être implanté dans un système de ventilation, la gamme de vitesses étudiées doit être représentative des systèmes classiquement mis en œuvre, à savoir compris entre 0,7 et 2,0 m.s⁻¹ voire 4 m.s⁻¹ [224]. Ces vitesses correspondent à des débits d'air de 25 à 72 m³.h⁻¹ dans notre banc d'essais. Les paramètres : vitesse d'air, longueur du collecteur et temps de séjour de l'ionisation et de la collecte étant liés, ils sont discutés ensemble.

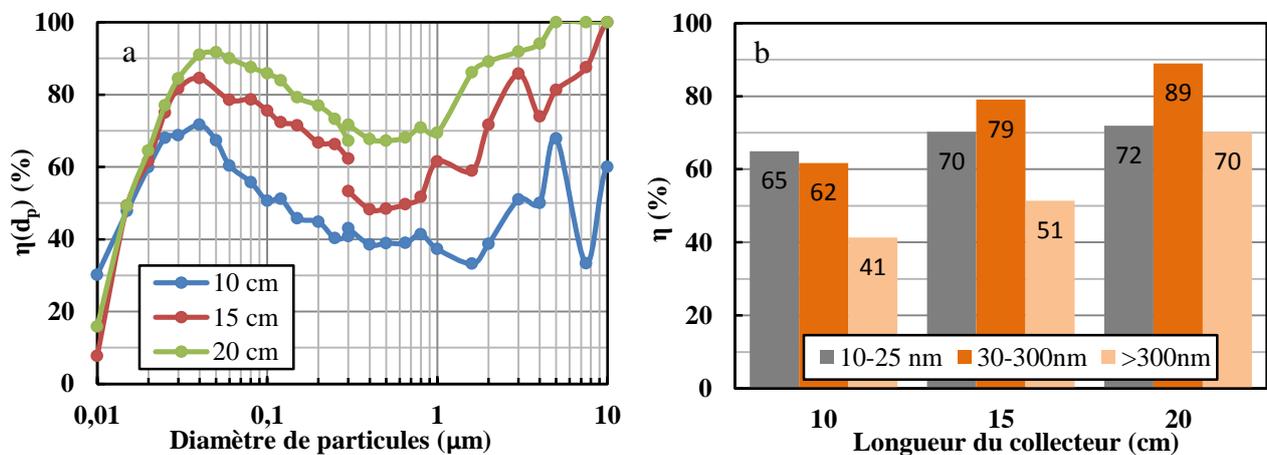


Figure III-49 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du **TIP4** pour 3 longueurs du collecteur. ($U_{TIP4} = -5,0$ kV, $U_{coll} = 5,0$ kV, $D = 8$ cm, $u_a = 1$ m.s⁻¹, $N = 125$ 100 part.cm³, HR = 36%, avec alu)

La **longueur du collecteur** est étudiée avec le TIP4 (Figure III-49) à l'aide de trois collecteurs (10, 15 et 20 cm de long) et d'une vitesse débitante de 1 m.s^{-1} . Dans le régime de charge partielle des particules, l'efficacité est peu influencée démontrant qu'il ne s'agit pas d'un problème de collecte mais bien d'une charge insuffisante. Au-delà de 25 nm, l'allongement des plaques de collecte est bénéfique particulièrement pour les plus grosses particules dont la mobilité est la plus faible. En diminuant le temps de séjour dans le collecteur, certaines grosses particules peuvent ne pas avoir suffisamment de temps pour traverser l'espace inter-électrode et se déposer sur les plaques de collecte.

La Figure III-50 présente le résultat des deux modèles (Deutsch-Anderson et modèle k-ε). Ces graphes permettent de bien rendre compte de la diminution de l'efficacité due à la réduction du collecteur pour les particules supérieures à quelques dizaines de nanomètres. Mais, ici encore, ils sous-estiment l'efficacité dans le régime de charge partielle.

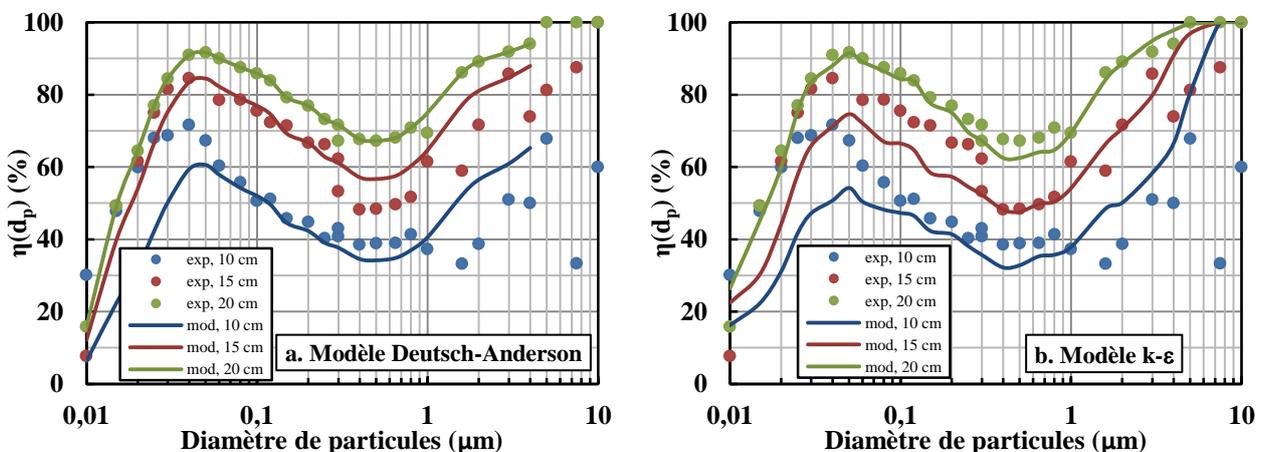


Figure III-50 : Modélisation de l'efficacité fractionnelle à l'aide (a) du modèle de Deutsch-Anderson et (b) du modèle numérique k-ε pour l'essai **TIP4** pour 3 longueurs du collecteur. (Points : résultats expérimentaux ; courbe : modélisation).

L'augmentation de la **vitesse d'air** provoque une chute de l'efficacité des trois procédés (Figure III-51, Figure III-52 et Figure III-53). La revue bibliographique réalisée par De Oliveira *et al.* [199] montre que, lors de l'étude de la vitesse, la concentration d'entrée en particules diminue du fait de l'augmentation du débit d'air vecteur et que ce phénomène n'est pas pris en compte. Lors de nos essais, la concentration de la solution aqueuse de NaCl pour les différentes vitesses étudiées a été modifiée afin de maintenir la concentration en particules dans le gaz d'entrée constante.

Concernant l'ESP, la chute d'efficacité est visible pour les particules inférieures à 40 nm (Figure III-53) : l'efficacité chute de 96,5% à 70,3% pour les 15,4 nm suite à une augmentation de la vitesse de 0,65 à $1,95 \text{ m.s}^{-1}$. La baisse d'efficacité est également quantifiable pour les particules les plus pénétrantes à $0,3 \mu\text{m}$ (de 99,95% à 97,10%).

Concernant les TIP, la baisse d'efficacité est très importante pour la quasi-totalité des particules (Figure III-52 et Figure III-53). L'effet est nettement plus marqué pour le TIP4 que le TIP8.

En doublant la vitesse, on divise par deux simultanément les temps de séjour dans l'ioniseur, et dans le collecteur ; on modifie également la concentration des ions dans la zone de charge. Or, ces trois paramètres influent sur l'efficacité. Dans la littérature, la baisse d'efficacité classiquement

observée lors de l'augmentation de la vitesse est expliquée exclusivement par la diminution du temps de séjour global, les études étant réalisées avec un ESP à un étage [204,209,211].

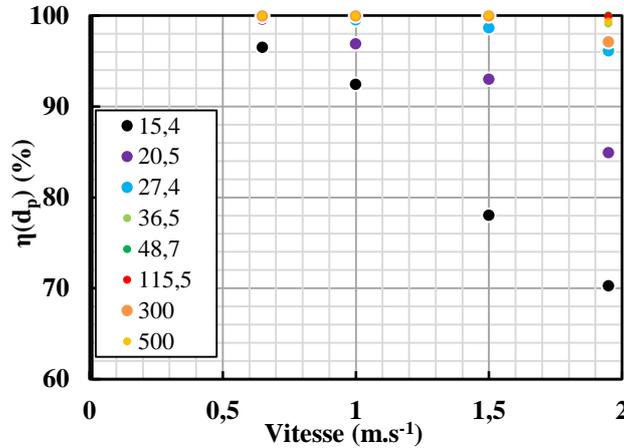


Figure III-51 : Efficacité fractionnelle de l'ESP pour 8 diamètres de particules (nm) et 4 vitesses débitantes. ($U_{ESP} = U_{coll} = 5 \text{ kV}$, $L = 20 \text{ cm}$, $D = 4 \text{ cm}$, $N = 69 \text{ 900 part.cm}^{-3}$, $HR = 30\%$, sans alu)

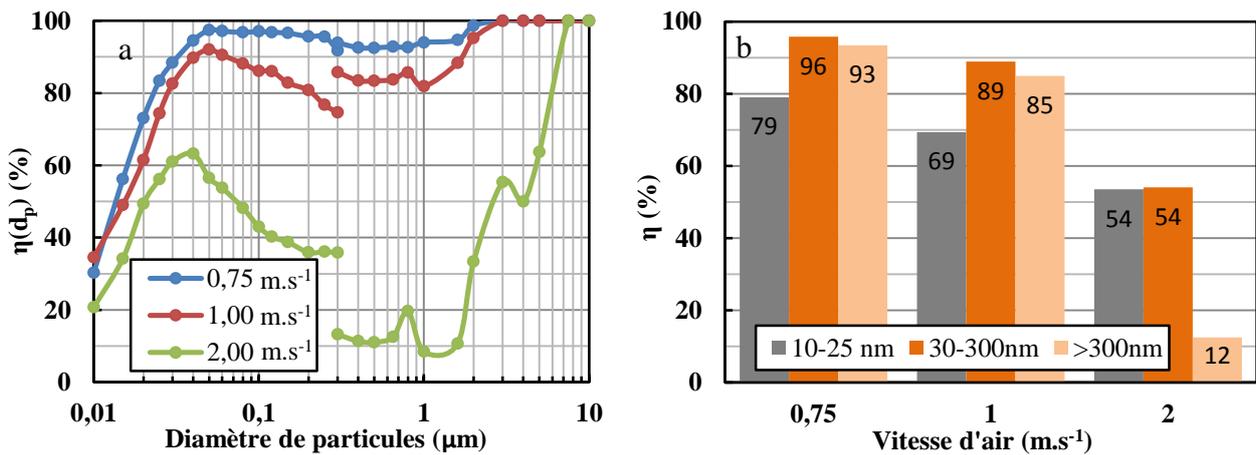


Figure III-52 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du **TIP4** pour 3 vitesses débitantes. ($U_{TIP4} = -5,0 \text{ kV}$, $U_{coll} = 5,0 \text{ kV}$, $D = 8 \text{ cm}$, $L = 20 \text{ cm}$, $N = 111 \text{ 800 part.cm}^{-3}$, $HR = 34\%$, avec alu)

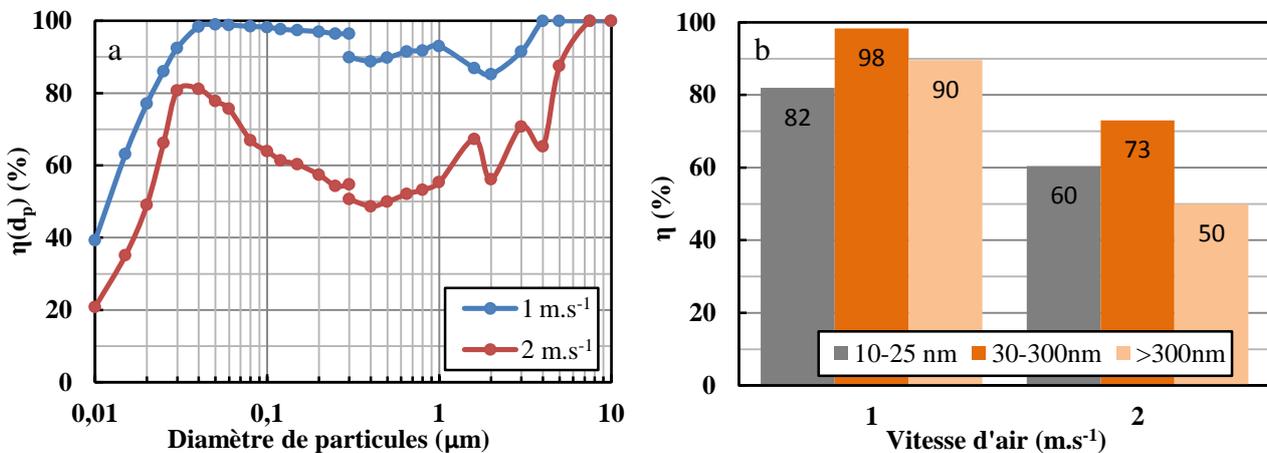


Figure III-53 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du **TIP8** pour 2 vitesses débitantes. ($U_{TIP8} = -7,0 \text{ kV}$, $U_{coll} = -5,2 \text{ kV}$, $D = 22 \text{ cm}$, $L = 20 \text{ cm}$, $N = 46 \text{ 900 part.cm}^{-3}$, $HR = 34\%$, avec alu)

Pour faire la part des choses entre temps de séjour dans le collecteur et dans l'ioniseur, la Figure III-54 reporte un essai réalisé à 1 m.s^{-1} avec le collecteur de 10 cm (désigné « $1 \text{ m.s}^{-1}_{10 \text{ cm}}$ ») et un essai réalisé à 2 m.s^{-1} avec le collecteur de 20 cm (désigné « $2 \text{ m.s}^{-1}_{20 \text{ cm}}$ »). Le temps de collecte est donc identique dans les deux cas et égal à 0,1 s, seuls la concentration en ions et le temps d'ionisation changent. Les plus grosses particules sont les moins impactées. Dans le régime de charge partielle, on observe une baisse qui est du même ordre de grandeur que celle obtenue en augmentant la vitesse de 1 à 2 m.s^{-1} (Figure III-52). Et pour les diamètres intermédiaires, la baisse est plus significative révélant l'importance du temps d'ionisation.

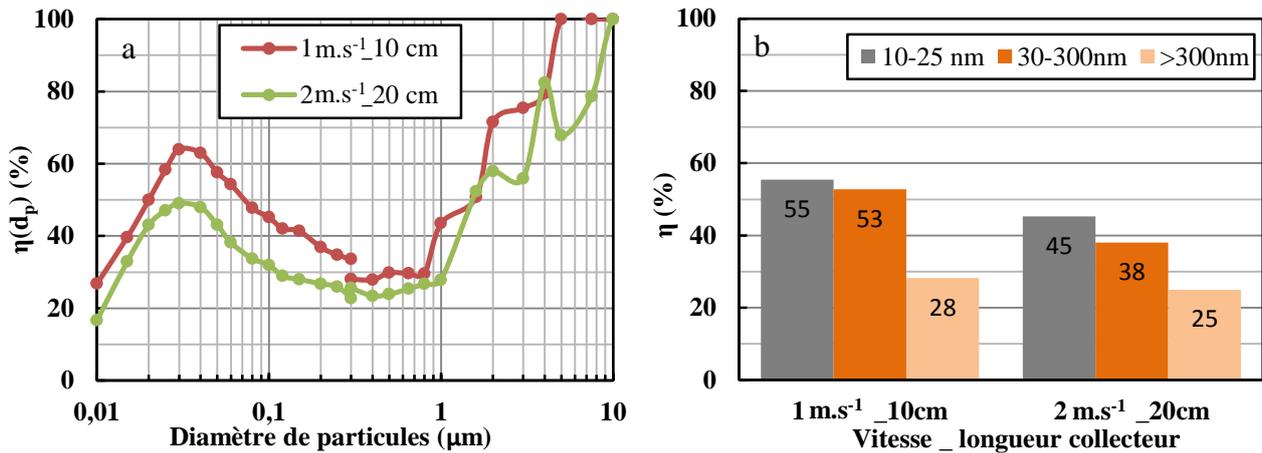


Figure III-54 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du **TIP4** pour un temps de séjour dans le collecteur de 0,1 s et deux vitesses débitantes (paroi isolante).

($U_{\text{TIP4}} = -5,0 \text{ kV}$, $U_{\text{coll}} = 5,0 \text{ kV}$, $D = 8 \text{ cm}$, $L = 10 \text{ ou } 20 \text{ cm}$, $v = 1 \text{ ou } 2 \text{ m.s}^{-1}$,
 $N = 12\,500 \text{ part.cm}^{-3}$, $\text{HR} = 28\%$, sans alu)

En résumé, l'influence du temps d'ionisation et du temps de collecte ont un impact différent selon la taille des particules :

- Dans le régime de charge partielle, le temps de collecte n'a que très peu d'impact. Mais la baisse du temps d'ionisation diminue l'efficacité.
- Au-delà de 300 nm, c'est principalement le temps de séjour dans le collecteur qui influe sur l'efficacité, le temps d'ionisation ayant un impact plus faible.
- Entre 30 et 300 nm, les trois paramètres influent significativement.

4.2.6. Association de deux TIP4

Des essais ont été réalisés en associant deux ioniseurs TIP4 positionnés face à face dans la canalisation comme représenté sur la Figure III-16. Les essais sont réalisés avec et sans feuille d'aluminium à la paroi. Si les parois sont isolantes, l'efficacité de collecte augmente un peu lors de l'ajout d'un deuxième ioniseur pour toutes les classes de particules suite à l'augmentation du nombre d'ions (Figure III-55). En effet, d'après la mesure des ions réalisée dans les mêmes conditions, la concentration en ions négatifs est environ 35% plus importante en présence d'un deuxième ioniseur. En présence d'une feuille d'aluminium sur les parois, l'augmentation n'est significative que dans le régime de charge partielle. On peut supposer que l'augmentation des ions est plus faible en présence de parois conductrices ce qui expliquerait la faible amélioration observée.

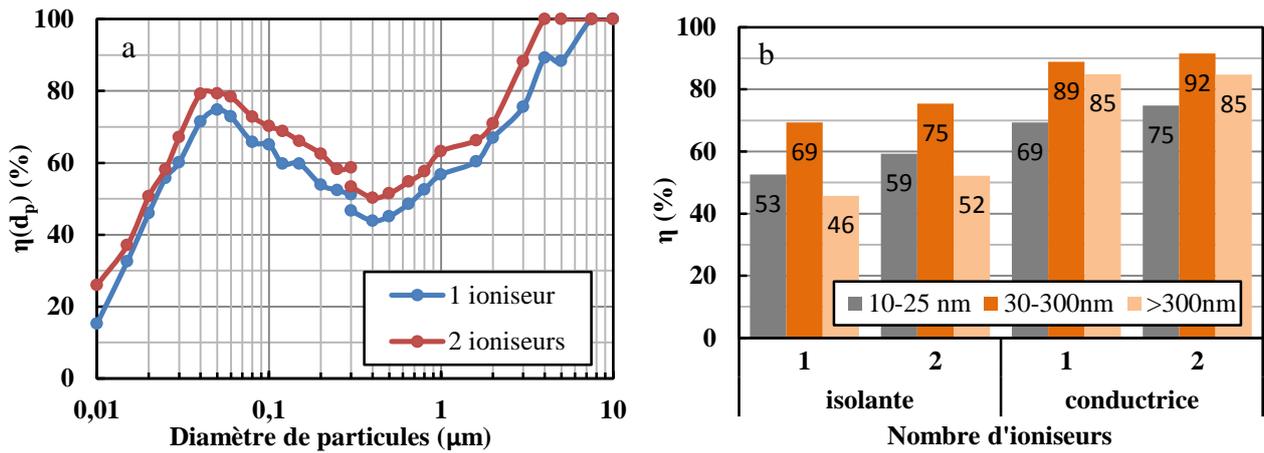


Figure III-55 : Efficacité (a) fractionnelle sans aluminium et (b) totale avec et sans aluminium pour 1 et 2 TIP4.

($U_{TIP4} = -5,0$ kV, $U_{coll} = 5,0$ kV, $L = 20$ cm, $D = 8$ cm, $u_a = 1$ m.s⁻¹, $N = 29\ 700$ part.cm⁻³, HR = 32%)

Par ailleurs, la Figure III-56 reporte l'efficacité pour 8 aiguilles mises en œuvre sous forme de deux TIP4 face à face ou un TIP8. L'efficacité du TIP8 est supérieure pour toutes les classes de particules alors que la concentration en ions est inférieure (Tableau III-3) ; cela sera discuté dans la partie 4.4.

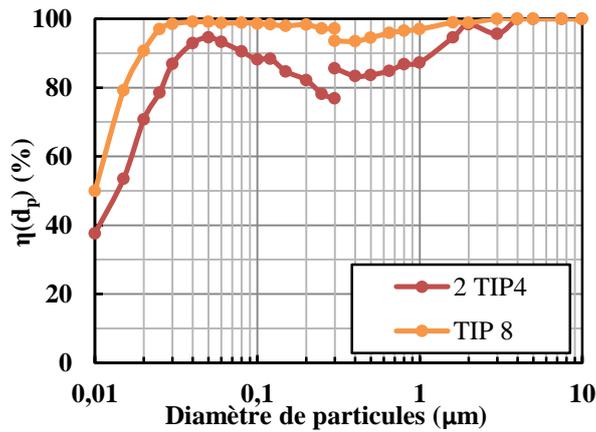


Figure III-56 : Efficacité fractionnelle de 2 TIP4 et du TIP8 avec aluminium.

($U_{TIP4} = -5,0$ kV, $U_{TIP8} = -5,0$ kV, $U_{coll} = 5,0$ kV, $L = 20$ cm, $u_a = 1$ m.s⁻¹, $N = 30\ 000$ part.cm⁻³)

4.3. Influence des conditions environnementales

4.3.1. Concentration en particules

L'influence de la concentration en particules est évaluée dans les conditions de fonctionnement optimales du TIP8 et du TIP4 (Figure III-57). La plage de concentrations étudiées est relativement petite du fait du système de génération des particules. En augmentant la concentration de la solution saline de 1 à 30 g.L⁻¹, la concentration des particules inférieures à 300 nm passe de 10 000 à 40 000 part.cm⁻³ alors que la concentration des particules supérieures à 300 nm passe de 40 à 1300 part.cm⁻³.

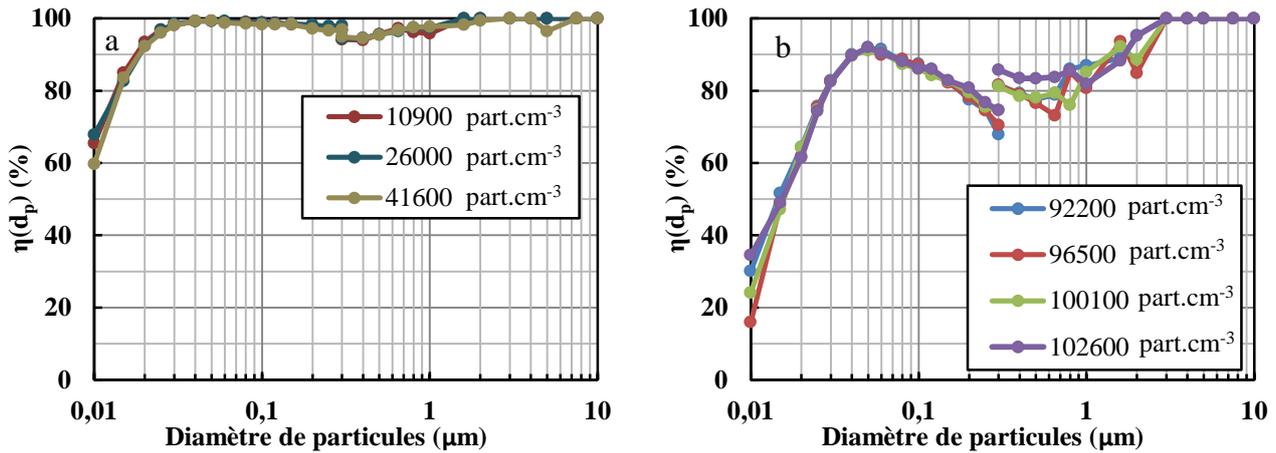


Figure III-57 : Efficacité fractionnelle du (a) **TIP8** et (b) **TIP4** pour différentes concentrations en particules. ($U_{TIP8} = -7,0$ kV, $U_{TIP4} = -5,0$ kV, $U_{coll} = 5,0$ kV, $L = 20$ cm, $u_a = 1$ m.s⁻¹, HR = 36%, avec alu)

D'après ces résultats, le comportement des ioniseurs n'est pas ou peu affecté par une variation de la concentration en particules dans les conditions testées. Les mesures réalisées avec l'ESP dans la même gamme de concentrations en particules n'ont pas non plus révélé de différence.

De Oliveira *et al.* [199] n'observent pas de différence significative de l'efficacité lors de l'augmentation de la concentration de 7,85 à 28,47 μg.m⁻³ (ESP fil-plaque, vitesse de 8,2 cm.s⁻¹, aérosol de KCl).

4.3.2. Humidité relative

L'efficacité de collecte du TIP8 est mesurée pour quatre humidités et reportée sur la Figure III-58. Il est à noter que les particules de NaCl étant hygroscopiques, la taille des particules en entrée augmente légèrement avec le taux d'humidité. La variation est la plus visible lors du passage de 45 à 60%.

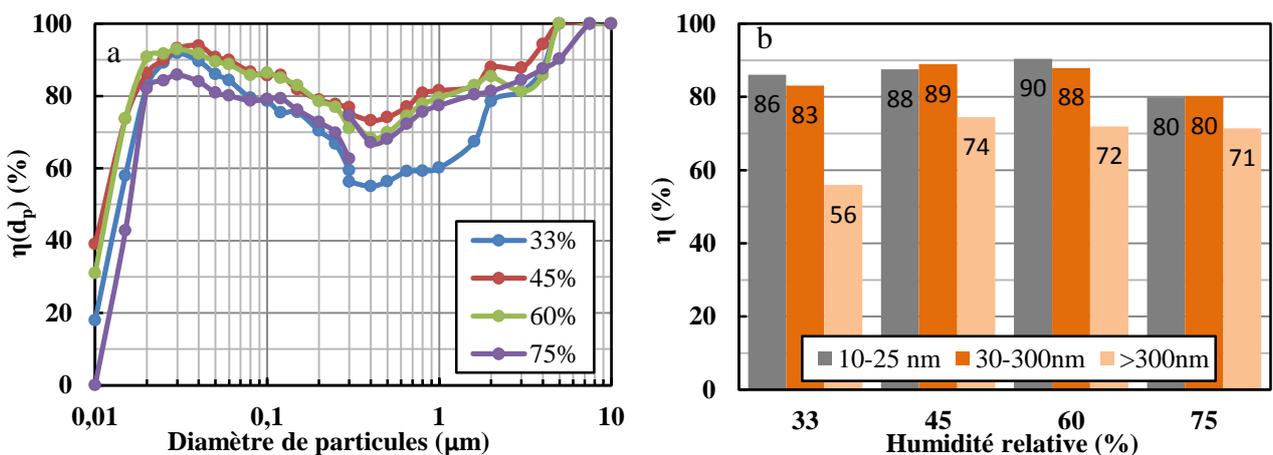


Figure III-58 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale du **TIP8** pour 4 humidités. ($U_{TIP8} = -5,0$ kV, $U_{coll} = 2,5$ kV, $L = 20$ cm, $D = 6$ cm, $u_a = 1$ m.s⁻¹, avec alu)

L'influence de la teneur en eau de l'air est difficile à appréhender car elle influe les différentes étapes de la collecte des particules à savoir les caractéristiques de la décharge, la charge des particules ainsi que leur collecte :

- La distribution spatio-temporelle du potentiel dans le TIP4 est impactée par l'augmentation de l'humidité de 45 à 75%.
- D'après Chen *et al.* [160], la distribution du champ électrique et la distribution des énergies électroniques dans un ESP est peu influencée par l'humidité.
- La mobilité des ions est inversement reliée à la masse des ions. En présence de vapeur d'eau les ions forment des clusters ayant une plus faible mobilité que l'ion non hydraté [58,225]. Ceci se traduit entre autre par une faible baisse de l'intensité pour une tension donnée. La concentration en ions semble également être influencée par l'humidité (Figure III-19(b)).
- L'accroissement de la teneur en vapeur d'eau conduit à une adsorption de l'eau à la surface des particules et donc à la diminution de leur résistivité apparente. Ceci peut entraîner une augmentation de la limite de charge de saturation [221]. Par ailleurs, la vapeur d'eau favorise l'adhésion des particules sur les plaques de collecte et diminue donc leur réentraînement [74,226].

L'influence relative de l'ensemble de ces processus sur l'efficacité de collecte de l'ioniseur est difficile à établir. Nos résultats expérimentaux ne mettent en effet pas de tendance claire :

- Dans le régime de charge partielle et jusqu'à 300 nm, l'efficacité est plus faible à haute humidité (70%) et semble être optimale entre 45 et 60%.
- Pour les particules supérieures à 300 nm, l'efficacité semble être la plus faible à 33%. Ceci est en accord avec Nouri *et al.* [221] observent une augmentation de l'efficacité avec l'humidité (40 à 70%) pour des particules comprises entre 200 et 600 nm.

Malgré l'effet complexe de l'humidité, pour les HR les plus souvent rencontrées dans les environnements intérieurs (entre 40 et 65%) [12], des bonnes efficacités de collecte sont obtenues avec le TIP8 aux conditions testées.A

4.4. Comparaison des trois procédés de filtration électrostatique

La comparaison de la performance des trois procédés de dépoussiérage (TIP4, TIP8 et ESP) est réalisée avec l'aérosol de NaCl puis avec l'air intérieur.

4.4.1. Efficacité de collecte de l'aérosol de NaCl

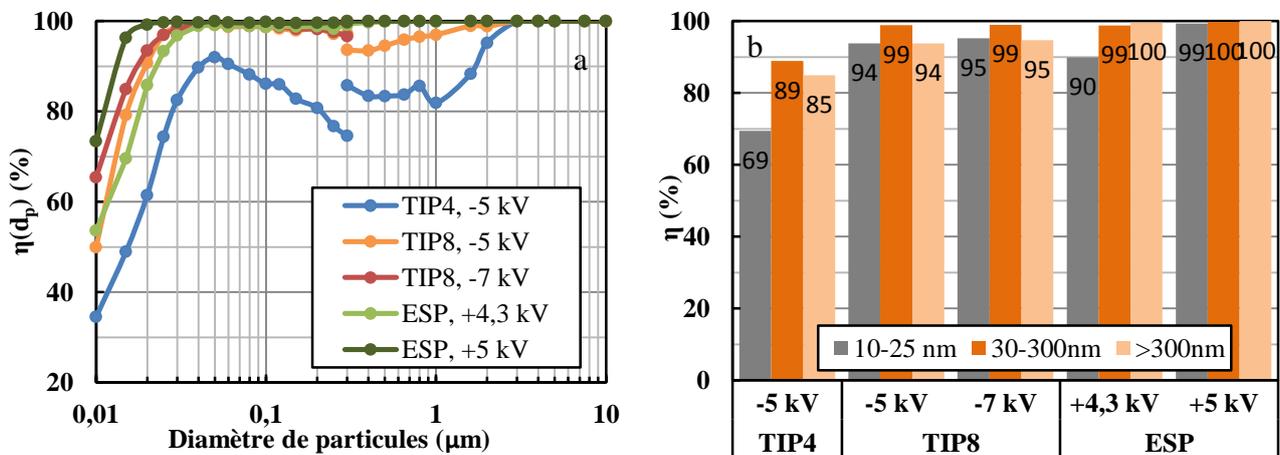


Figure III-59 : Efficacité (a) fractionnelle et (b) totale des trois procédés dans des conditions de fonctionnement proches, aérosol de NaCl. (U_{coll} = 5,0 kV, L = 20 cm, u_a = 1 m.s⁻¹, HR = 38%, avec alu)

L'efficacité de collecte des particules de NaCl est présentée sur la Figure III-59 pour les trois configurations. Les essais sont réalisés dans les conditions les plus proches possibles. Le collecteur est identique pour les trois (20 cm de long, tension de +5 kV). Les parois des TIP sont recouvertes d'une feuille d'aluminium.

Pour une tension d'ionisation identique (+ ou – 5 kV), la performance de l'ESP est la plus élevée, suivie par le TIP8 puis le TIP4. La très bonne efficacité de l'ESP est attribuée à deux faits:

- La forte intensité du courant qui se traduit par une concentration en ions très supérieure favorise la charge des particules par diffusion. Ceci explique la meilleure efficacité pour les plus petites particules.
- La répartition du champ électrique est très différente entre l'ESP fil-plaque et les aiguilles. Dans le cas des TIP, le champ électrique est confiné autour des aiguilles. On peut donc supposé que la charge par champ est le mécanisme majeur pour les particules de plus de 1 µm dans l'ESP, mécanisme à priori très minoritaire dans les TIP. Ceci pourrait expliquer la meilleure efficacité de collecte des grosses particules.

Le TIP8 révèle une meilleure efficacité de collecte qu'un TIP4 et même que deux TIP4 placés face à face (Figure III-56) malgré la concentration en ions légèrement plus petite. Cela n'est donc pas dû uniquement au nombre d'aiguilles. La géométrie du TIP8 est probablement la raison principale. Contrairement au TIP4 qui est intégré dans la paroi du conduit, les aiguilles du TIP8 sont positionnées au centre de la canalisation. L'avantage de cette géométrie est que l'écoulement d'air est à contre-courant avec l'émission des ions, ce qui pourrait favoriser la charge des particules en raison du processus de collision avec les ions. D'ailleurs, la dispersion des ions dans la canalisation du TIP8 est un peu plus homogène que celle du TIP4 (Figure III-17 et Figure III-19).

Le Tableau III-8 présente les performances et les consommations énergétiques des trois procédés pour un débit de 36 m³.h⁻¹ et une tension de 5 kV. La densité d'énergie est calculée à partir des valeurs de tension et d'intensité mesurées ; elle ne prend pas en compte la puissance du ventilateur. Le TIP8 présente donc une efficacité inférieure à celle de l'ESP mais avec une consommation en énergie et une production d'ozone significativement plus faible.

Tableau III-8 : Récapitulatif de la performance des trois procédés pour une même tension d'ionisation et de collecte (5 kV).

	Tension d'ionisation (kV)	Intensité du courant (µA)	Puissance (w)	Densité d'énergie (J.L ⁻¹)	O ₃ (ppbv)	Efficacité (%)		
						10-25 nm	30-300 nm	> 300 nm
TIP4	-5	0,5	0,0025	2,5.10 ⁻⁴	ND	69	89	85
TIP8	-5	1	0,005	5,0.10 ⁻⁴	< 5	94	99	94
ESP	-5	700	3,5	0,35	830	> 99	> 99	> 99
ESP	+5	350	1,75	0,175	62	> 99	> 99	> 99

ND : non détectable

4.4.2. Efficacité de collecte des particules de l'air intérieur

L'efficacité de collecte des particules de l'air intérieur pour les trois configurations est illustrée sur la Figure III-60(a) et comparée avec les efficacités obtenues avec l'aérosol de NaCl dans les mêmes conditions de fonctionnement (Figure III-61). Si les efficacités sont quasiment identiques à ce

qui était obtenu avec l'aérosol de NaCl pour les particules supérieures à quelques dizaines de nanomètres, on observe une chute importante dans le domaine de charge partielle quels que soient le procédé et la différence de potentiel appliquée. Ceci peut être dû aux imprécisions de la mesure dues au très faible nombre de particules dans cette gamme en air intérieur. En fait, la Figure III-60(b) qui reporte les incertitudes calculées pour le TIP8 démontre qu'elles sont particulièrement élevées dans le régime de charge partielle.

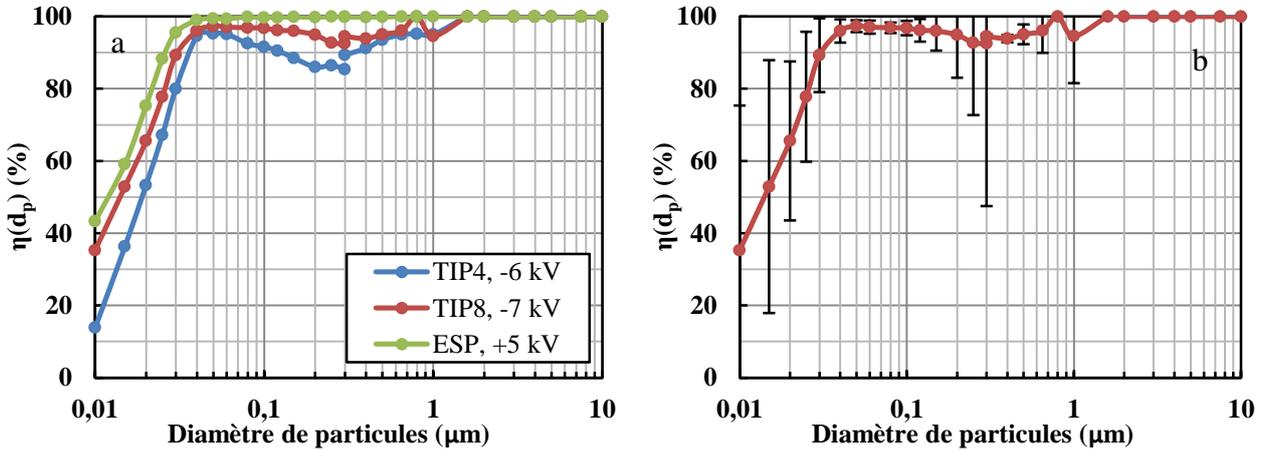


Figure III-60 : Efficacité fractionnelle des trois procédés, air intérieur.
 ($U_{TIP4} = -6,0$ kV, $U_{TIP8} = -7,0$ kV, $U_{ESP} = 5,0$ kV, $U_{coll} = 5,0$ kV, $L = 20$ cm, $u_a = 1$ m.s⁻¹,
 $N = 970$ part.cm⁻³, HR = 42%, avec alu)

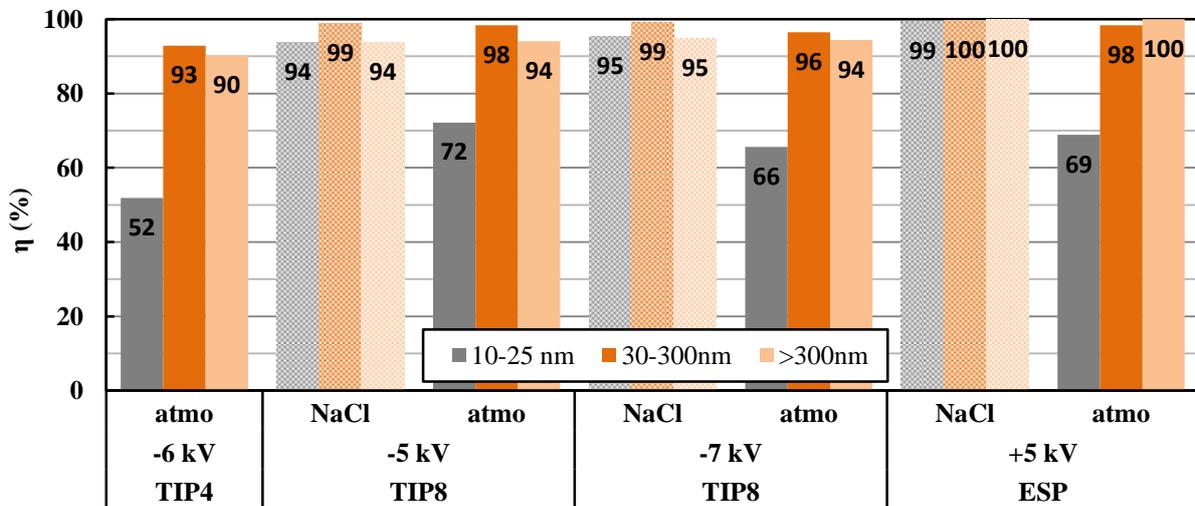


Figure III-61 : Efficacité totale des trois procédés, comparaison NaCl et air intérieur.

Une autre explication peut être la différence des propriétés électriques entre le NaCl et les particules contenues dans l'air intérieur, à savoir la résistivité et la permittivité relative. La résistivité de la particule a un rôle capital dans les processus de filtration électrostatique. En fonction de sa valeur, les poussières vont se charger et se décharger plus au moins rapidement. Une faible résistivité entraîne une diminution des forces d'attraction sur l'électrode de collecte pouvant entraîner un réentrainement des particules, donc une diminution de l'efficacité (Figure III-62). La variation de la résistivité des particules est influencée par la température du gaz porteur, son taux d'humidité et sa composition [227]. La permittivité relative intervient, quant à elle, à travers un coefficient correctif

pris en compte dans les mécanismes de charge et de transport des particules isolantes. Cependant, la charge par diffusion Brownienne, à l'encontre du mécanisme de charge par champ, est peu dépendante des propriétés électriques des particules [228].

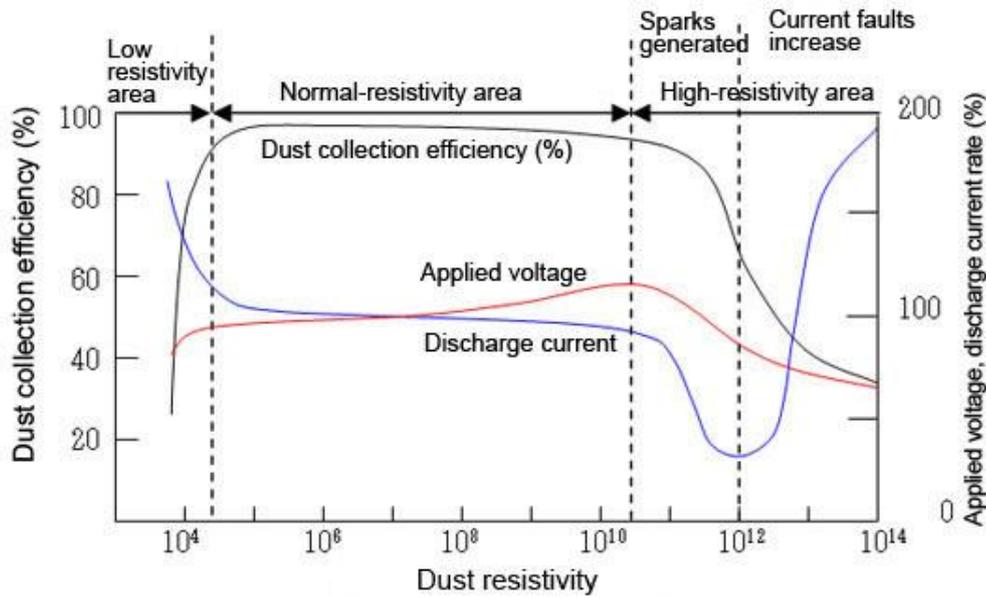


Figure III-62 : Effet de la résistivité des particules sur l'efficacité de collecte [227].

Le Tableau III-9 reporte, à titre indicatif, l'efficacité de ces trois procédés mesurée par le Grimm sur les PM (PM_{2,5} et PM₁₀).

Tableau III-9 : Efficacité totale des trois procédés, PM_{2,5} et PM₁₀ de l'air intérieur.

Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	PM _{2,5}			PM ₁₀		
	TIP4	TIP8	ESP	TIP4	TIP8	ESP
Entrée	2,61	2,50	2,15	2,66	3,21	2,26
Sortie	0,28	0,10	0,00	0,28	0,10	0,00
Efficacité (%)	89,47	96,00	100,00	89,67	96,89	100,00

($U_{\text{TIP4}} = -6,0 \text{ kV}$, $U_{\text{TIP8}} = -7,0 \text{ kV}$, $U_{\text{ESP}} = 5,0 \text{ kV}$, $U_{\text{coil}} = 5,0 \text{ kV}$)

4.5. Intégration du procédé au bâtiment

Le procédé de filtration électrostatique peut être utilisé soit comme appareil autonome soit intégré à un système de ventilation double flux. Pour la discussion, nous prendrons les résultats du TIP8 mis en œuvre avec une tension de -7 kV, un débit de $36 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ ($1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) et avec un aérosol d'air intérieur. La densité d'énergie est alors de l'ordre de $5\cdot 10^{-4} \text{ J}\cdot\text{L}^{-1}$ (sans la prise en compte du ventilateur).

Tableau III-10 : Consommation énergétique et performance du TIP8 (tension de collecte à 5 kV).

Tension d'ionisation (kV)	Intensité du courant (μA)	Puissance (w)	Densité d'énergie ($\text{J}\cdot\text{L}^{-1}$)	O ₃ (ppbv)	Efficacité (%)		
					10-25 nm	30-300 nm	> 300 nm
-7	1	0,007	$7,0\cdot 10^{-4}$	< 10	66	96	94

4.5.1. Appareil autonome

Dans le cas d'un appareil autonome, le procédé est destiné au recyclage de l'air intérieur. La mise en œuvre d'un TIP associé à un collecteur permet de limiter le dépôt des particules sur les murs et meubles. L'efficacité d'un épurateur autonome est généralement exprimée grâce au CADR (*Clean Air Delivery Rate*) qui représente le volume d'air totalement débarrassé de particules d'une taille définie par unité de temps. Selon la taille des particules cibles, on définit :

- CADR fumée (particules de tailles comprises entre 0,09 et 1,0 μm).
- CADR poussières (particules de tailles comprises entre 0,5 à 3 μm).
- CADR pollen (particules de tailles comprises entre 5 à 11 μm).

Le CADR, exprimé en $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, est le produit du débit d'air traité et de l'efficacité numérique :

$$\text{CADR}_{\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}} = Q_{\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}} \cdot \eta_{\text{nombre}} \quad \text{Equation III-10}$$

Tableau III-11 : CADR TIP8 (-7 kV, 36 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$).

Diamètres	η (%)	CADR ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)
5 à 11 μm	L'imprécision de nos mesures ne permet pas de calculer le CADR pollen	
0,5 à 3 μm	95,4	CADR poussières = 34,4
0,3 à 1 μm (Grimm)	94,4	CADR fumées = 34,3
0,09 à 0,3 (NanoScan)	95,7	

La valeur du CADR est donc très dépendante du débit qui traverse l'appareil. Comme démontré précédemment l'efficacité de filtration chute rapidement avec le débit. Il est alors nécessaire de trouver un compromis entre le débit filtré et la taille de l'épurateur (longueur du collecteur et section de passage). Le facteur limitant est alors l'encombrement du procédé.

Par ailleurs, il s'agit ici de l'efficacité initiale du filtre électrostatique comportant des plaques de collecte « propre ». Il est important de noter qu'au cours de l'encrassement, les mécanismes de réentraînement des particules mèneront à une diminution de l'efficacité. Cette partie devra faire l'objet d'une étude complémentaire.

4.5.2. Intégration à la ventilation

Si le bâtiment dispose d'une ventilation de type double flux (système qui représente un faible pourcentage du parc immobilier français actuellement), le procédé de filtration électrostatique peut être disposé dans le système de ventilation. Il est alors destiné à remplacer le filtre mécanique, tel qu'un filtre F7 ; dans ce cas l'air extérieur est filtré avant son introduction dans le bâtiment. Sur la base de nos résultats expérimentaux, l'efficacité de filtration pour les particules de 0,4 μm est de $(94 \pm 1)\%$. Cette efficacité correspond à un filtre F8. Il est cependant délicat de faire la comparaison sur un seul diamètre et pour une vitesse de 1 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Tableau III-12 : Classification des filtres haute efficacité (EN 779:2012).

Classe	Perte de charge finale (Pa)	Efficacité moyenne (E_m) pour des particules de $0,4 \mu\text{m}$ (%)	Efficacité minimale* pour des particules de $0,4 \mu\text{m}$ (%)
F7	450	$80 \leq E_m \leq 90$	35
F8	450	$90 \leq E_m \leq 95$	55
F9	450	$95 \leq E_m$	70

*L'efficacité minimale est l'efficacité la plus faible entre l'efficacité initiale, l'efficacité après décharge et la plus faible efficacité durant la procédure de décolmatage.

Son principal avantage est qu'il engendre une très faible perte de charge qui n'augmente pas suite à l'encrassement du filtre à l'encontre des filtres mécaniques. En cas de manquement d'entretien, il y aura un réentraînement des particules qui tendra à diminuer l'efficacité du système mais ne nuira pas au débit de ventilation.

Les vitesses habituellement mises en œuvre dans un électrofiltre sont situées entre $0,3$ et $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ alors que les vitesses classiquement rencontrées dans les systèmes de ventilation sont de l'ordre de $0,7$ à $4,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Les vitesses imposées par le système de ventilation sont donc plus élevées que l'optimum d'un procédé de filtration électrostatique. Ceci pourrait nécessiter de changer les sections de passage ou d'augmenter le nombre d'aiguilles et la longueur du collecteur.

5. Conclusion

Le procédé de filtration électrostatique développé au cours de ce travail associe des aiguilles portées à une tension de quelques kilovolts pour l'ionisation de l'air et la charge des particules et un collecteur développant un champ électrique pour la migration et la collecte des particules. L'efficacité fractionnelle de filtration du dispositif est mesurée dans la gamme de 10 nm à 10 µm grâce à un aérosol de NaCl et comparée à celle d'un électrofiltre fil-plaque à double étage. Les paramètres ayant fait l'objet d'une étude sont :

- Les paramètres géométriques : le nombre d'aiguilles (4 ou 8), leur disposition (dans la paroi ou dans l'écoulement d'air), la longueur du collecteur (10, 15 ou 20 cm), les propriétés électriques de la paroi (isolante ou conductrice) ;
- Les paramètres opératoires : la tension d'ionisation (-4 à -7 kV), la tension de la collecte (1,6 à 5 kV), la polarité de la collecte (positive ou négative) ;
- Les conditions environnementales : la vitesse de l'air (0,75 à 2 m.s⁻¹), l'humidité relative (33 à 75%), la concentration et la nature des particules (aérosol de NaCl, air ambiant).

En vue de l'application au traitement de l'air intérieur en tant que procédé autonome ou intégré au système de ventilation, la production d'ozone du procédé a également fait l'objet de mesures. La concentration en ozone dans l'air en sortie du procédé de filtration électrostatique est très faible, inférieure à 9 ppbv quelles que soient les conditions de mise en œuvre. Cette valeur permet de respecter la norme proposée par l'OMS [6]. Ceci peut être expliqué par la faible intensité du courant (inférieure à 1 µA) générée par les aiguilles pointues. L'utilisation des aiguilles permet d'atteindre des concentrations en ozone significativement plus faibles que celles mesurées dans l'ESP ; ce qui est un atout incontestable des aiguilles pour l'application visée.

De notre étude paramétrique, les points suivants peuvent être retenus :

- Les aiguilles ont une capacité d'émission d'ions élevée. La concentration en ions négatifs mesurée à 7 cm des aiguilles en statique est de l'ordre de $4 \cdot 10^7$ ions.cm⁻³. Dans la canalisation, à une distance de 17 cm, elle est de l'ordre de 10^6 à 10^7 ions.cm⁻³. Elle décroît très rapidement en s'éloignant des aiguilles et dépend de la conductivité électrique des parois, du nombre et de la position des aiguilles, de la tension appliquée, de la vitesse et de l'humidité de l'air. Cette concentration, bien que très élevée, est inférieure à celle mesurée dans l'ESP.
- La conductivité électrique de la canalisation influence fortement le comportement du procédé. Si la paroi est conductrice et reliée à la masse l'efficacité de filtration est significativement améliorée. On peut soupçonner que ceci soit dû au dépôt des particules sur les parois mais également à une modification du champ électrique. Ceci devra être vérifié grâce à la mesure spatio-temporelle du potentiel électrique.
- L'augmentation de la tension d'ionisation favorise la filtration des particules quel que soit leur diamètre. Ceci est principalement attribué à l'augmentation de la vitesse et du taux de charge des particules. Appliquer une tension de -7 kV aux 8 aiguilles permet d'atteindre une efficacité de 90% pour les particules les plus pénétrantes (0,3 µm) à 1 m.s⁻¹. L'augmentation de la tension de collecte n'est bénéfique, quant à elle, que pour les particules supérieures à quelques dizaines de nanomètres. Une tension minimale de 5 kV semble nécessaire pour garantir une efficacité acceptable.

- En ce qui concerne la polarité de la collecte, elle semble ne pas affecter l'efficacité de l'électrofiltre fil-plaque. Par contre, pour les aiguilles, la collecte réalisée en tension positive augmente significativement l'efficacité du procédé de filtration. Ce point reste incompris à ce jour, même si on peut avancer une adhésion plus forte des particules à la paroi et donc un plus faible réentraînement des particules. Pour minimiser le réentraînement, la rugosité des plaques de collecte est également un paramètre intéressant qui pourra être exploré. L'ajout d'une couche de matériau poreux de faible conductivité sur les plaques de collecte pourrait limiter ce phénomène. Il sera d'ailleurs indispensable d'étudier l'effet de l'encrassement des plaques de collecte sur l'efficacité du procédé.
- Une vitesse d'air de 2 m.s^{-1} provoque une chute dramatique de l'efficacité due à une diminution du temps de séjour dans l'étage d'ionisation et de collecte. Or, la vitesse de l'air est un paramètre primordial pour l'application visée que le procédé de filtration soit utilisé comme épurateur autonome ou intégré au système de ventilation. L'augmentation de la vitesse peut en partie être compensée par l'utilisation d'un collecteur plus long qui permet de maintenir une bonne efficacité pour les microparticules mais n'a que peu de bénéfice sur les nanoparticules. Il faudrait alors regarder l'influence d'une augmentation de la section du procédé.
- Le positionnement des aiguilles dans l'écoulement d'air semble améliorer les performances du procédé et démontre la nécessité de travailler sur la turbulence de l'écoulement de l'air et peut-être sur l'orientation des aiguilles.
- L'effet de l'humidité sur le comportement du procédé est complexe, car elle influence les caractéristiques de la décharge, la charge des particules et leur collecte. Il semble que des efficacités un peu plus faibles apparaissent pour une humidité relative faible (33%) et forte (75%). Il faut noter que la concentration en ozone est plus importante pour les fortes humidités ; cela a été mis en évidence aussi bien en enceinte que dans la canalisation.

Cette étude expérimentale est complétée par une modélisation numérique du collecteur sous FLUENT utilisant un modèle de turbulence k- ϵ . Si ce modèle n'est pas parfaitement satisfaisant, il doit aider au dimensionnement du collecteur. Par ailleurs, cette étude démontre que le modèle de diffusion développé par White ne permet pas de rendre compte de la charge des nanoparticules, qu'il surestime, et des microparticules, qu'il sous-estime.

Cette étude démontre les bonnes performances du TIP8 pour le traitement des particules dans des environnements intérieurs, en raison de son efficacité de collecte élevée et de son faible taux d'émission d'ozone. Cependant, la collecte des nanoparticules dont le diamètre est inférieur à 40 nm reste encore un verrou technologique.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Ce travail de thèse s'inscrit dans la problématique du contrôle de la qualité de l'air intérieur. Il tente de proposer des solutions de dépollution plus efficaces, respectueuses de l'environnement et à faible coût énergétique, qui pourront être insérées dans le système de ventilation d'un bâtiment ou en tant qu'épurateur autonome. Deux procédés mettant en œuvre une décharge couronne ont été développés : un procédé de couplage plasma-catalyseur pour l'oxydation des composés organiques volatils (COV) et un procédé de filtration électrostatique pour la collecte des particules en suspension dans l'air. Des études paramétriques consistant à varier les principaux paramètres opératoires et environnementaux ont été effectuées afin de permettre de dimensionner et d'optimiser ces procédés et de définir les meilleures conditions de fonctionnement.

La première partie de cette thèse est consacrée à l'étude de l'oxydation des COV par un électrofiltre classique de configuration fil-cylindre (ESP) associé à un catalyseur à base d'oxyde de métaux de transition. Même si l'étude n'a porté que sur le traitement de la pollution gazeuse, il faut noter que cet électrofiltre a de très bonnes efficacités de collecte des particules.

La décharge couronne qui se développe autour de l'électrode émissive génère des espèces hautement réactives, telles que des électrons, des atomes à l'état excité ou métastables, des radicaux, des ions, etc., qui pourront être mis à profit pour oxyder les COV. La décharge génère également des espèces à longue durée de vie telles que l'ozone et les NO_x , qui sont des sous-produits toxiques et doivent être éliminés avant rejet dans un espace clos. L'ozone et les NO_x ont été quantifiés en sortie de la décharge couronne. L'influence de la polarité de la décharge, la puissance dissipée, le débit et l'humidité de l'air a été étudiée. Le taux de production de l'ozone en tension négative est un ordre de grandeur plus élevé qu'en tension positive. Il dépend également de l'humidité de l'air, qui peut modifier significativement la contribution des différentes réactions responsables de sa formation et de sa destruction. Concernant les NO_x , la décharge positive produit légèrement plus de NO_2 que la négative. Dans la décharge négative le NO est totalement oxydé en NO_2 par l'ozone ou l'atome d'oxygène et n'est donc pas présent en sortie. Il est à noter que le principal verrou reste l'ozone.

La performance de l'électrofiltre par rapport à la dégradation des COV est ensuite quantifiée en utilisant un hydrocarbure aromatique, le toluène, comme « molécule modèle ». Les concentrations mises en jeu sont faibles et représentatives de l'air intérieur (9 ppbv à 1 ppmv). L'identification des composés intermédiaires met en évidence les phénomènes complexes ayant lieu lors de la dégradation du toluène. En effet, si pour une concentration en entrée de 9 ppbv, seuls 11 intermédiaires ont pu être détectés, pour une concentration de 500 ppbv, 32 composés ont été identifiés. Ces composés démontrent que l'ouverture du cycle aromatique s'avère l'étape limitante pour le processus de dégradation en raison de l'énergie de dissociation importante. L'impact électronique direct et des réactions secondaires par l'atome d'oxygène et le radical hydroxyle sont considérées comme les deux principaux mécanismes à l'origine de la dégradation du toluène dans le plasma. L'influence des paramètres opératoires a été analysée grâce à la quantification du toluène, du benzaldéhyde (premier intermédiaire réactionnel) et du taux d'oxydation calculé par rapport aux COVT. La décharge négative s'est révélée plus réactive que la positive ; elle permet d'atteindre un taux d'oxydation exprimé en COVT de l'ordre de 70% avec une concentration en entrée en toluène de

500 ppbv et une énergie spécifique dissipée modérée ($< 10 \text{ J.L}^{-1}$). L'augmentation de la densité d'énergie accroît la réactivité du plasma ce qui se traduit par une augmentation quasi-linéaire du taux d'oxydation des COV. Par contre, l'augmentation de la concentration en toluène diminue son taux d'oxydation. Concernant la teneur en vapeur d'eau, notre étude montre que son influence est faible entre 40 et 60% d'humidité relative.

Du fait de l'émission des sous-produits toxiques, l'utilisation d'une étape de catalyse hétérogène en aval du plasma est indispensable pour garantir en sortie du procédé des concentrations en polluants acceptables. Des catalyseurs à base d'oxyde de métaux de transition (Ni, Co et Mn) supportés sur des pellets d'oxyde d'aluminium ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ont été synthétisés par imprégnation sous vide. Trois taux d'imprégnation ont été étudiés (1, 5 et 10 wt.%). Dans des conditions sèches, les catalyseurs à 5 wt.% présentent la meilleure activité catalytique, attribuée à leur grande surface spécifique et à la quantité de précurseur relativement élevée. Cependant, les résultats montrent des effets significatifs et défavorables de l'humidité sur la performance des catalyseurs due à l'adsorption compétitive avec les molécules d'eau. Ceci nous a amené à augmenter l'hydrophobicité de la surface des catalyseurs par greffage chimique d'agents modifiants de trichloro(alkyl)silane. La modification de surface accroît effectivement l'hydrophobicité du catalyseur et augmente significativement son activité catalytique. Le catalyseur modifié en surface avec la chaîne carbonée la plus courte et la quantité d'agent modifiant la plus faible montre la meilleure performance de décomposition catalytique de l'ozone ; pour une humidité de 60%, son efficacité d'élimination de l'ozone est de 41% pour 2 g de catalyseur et un débit de 5 L.min^{-1} .

L'étude du couplage plasma-catalyseur pour la décomposition conjointe de l'ozone, des oxydes d'azote, du toluène et de ses intermédiaires réactionnels est ensuite étudiée pour une concentration en toluène de 500 ppbv, une humidité de 30 et 50% et une décharge positive. La mesure des efficacités du procédé couplé, du plasma seul et du catalyseur seul démontre la présence d'une synergie attribuée aux effets de l'ozone sur le catalyseur. L'ozonolyse catalytique joue un rôle prépondérant dans les mécanismes de dégradation du toluène dans le traitement en post-plasma. Cependant, l'efficacité de décomposition de l'ozone décroît dans le temps, révélant sa désactivation. Ce point capital devra faire l'objet d'une étude complémentaire en traitant un mélange de polluants des COV typiques de l'air intérieur avant de proposer un dimensionnement pour une application en environnement réel et ainsi valider la pertinence du procédé (consommation énergétique, quantité de catalyseur, durée de vie des catalyseurs...).

En ce qui concerne la collecte des particules en suspension dans l'air, un procédé de dépoussiérage innovant a été conçu. Ce procédé est constitué d'un premier étage d'ionisation, dans lequel les ions sont émis par des aiguilles portées à une tension de quelques kilovolts (conçues par la société TEQOYA, France), et d'un deuxième étage de collecte sous forme d'un collecteur à plaques parallèles. Dans le collecteur, les plaques adjacentes sont alternativement reliées à la haute tension et à la masse, de manière à former une différence de potentiel dans l'intervalle inter-plaques. Une fois les particules chargées par l'ioniseur, elles traversent le collecteur, migrent et se déposent sur les plaques collectrices en raison de la force électrostatique. Le procédé est installé dans une canalisation dont la section carrée est de 10 cm de côté.

Les aiguilles ionisantes sont d'abord caractérisées par la mesure de la concentration en ions négatifs et en ozone. La mesure des ions négatifs émis dans la canalisation révèle une capacité performante des ioniseurs ; mais elle est 20 à 40 fois inférieure à celle d'un électrofiltre fil-plaque

qui est utilisé comme référence. La concentration en ozone est inférieure à 9 ppbv dans les conditions testées alors qu'en sortie de l'électrofiltre, elle est de l'ordre de 60 ppbv en tension positive. La grande capacité d'émission des ions et la faible production de l'ozone sont des avantages remarquables des aiguilles.

Afin d'optimiser le procédé, l'efficacité numérique de collecte des particules est mesurée en utilisant un aérosol de NaCl et de l'air ambiant. Une étude paramétrique a permis de définir les paramètres géométriques et les conditions opératoires optimales parmi celles que nous avons testées:

- L'utilisation de 8 aiguilles disposées au centre de la canalisation dont le matériau est conducteur et relié à la masse ;
- La tension d'ionisation de -7 kV associée à une tension de collecte de +5 kV ;
- Un collecteur de 20 cm de long ;
- Une vitesse de l'air faible : 0,75 ou 1 m.s⁻¹.

Dans ces conditions, le procédé de filtration électrostatique permet d'atteindre de très bonnes efficacités compatibles avec l'application visée, à savoir une efficacité numérique de 96% pour les particules les plus pénétrantes à 0,3 µm. Il faut noter cependant la plus faible efficacité du procédé vis-à-vis des nanoparticules inférieures à environ 40 nm. Ce procédé est peu sensible à l'humidité jusque 75% et à la concentration en particules dans la gamme étudiée.

La comparaison de nos résultats expérimentaux avec le modèle de charge par diffusion de White démontre que celui-ci sous-estime la charge des microparticules et surestime la charge des nanoparticules. Par ailleurs, la modélisation numérique du collecteur proposée dans cette étude devra aider au dimensionnement du procédé

Perspectives

De nombreuses perspectives sont envisageables pour poursuivre ces travaux et compléter les résultats obtenus.

Pour l'oxydation des COV, il serait intéressant de :

- Développer des catalyseurs d'oxyde binaire, par exemple (MnO_x-CoO_x)/Al₂O₃, qui pourraient éventuellement améliorer l'activité catalytique pour décomposer simultanément l'ozone et le NO₂. A ce titre, la combinaison du M-TCMS0.25 et du M-TCODS0.25 peut se révéler efficace.
- Etudier l'effet de la quantité de l'agent modifiant pour une humidité plus faible et plus élevée afin d'obtenir des informations complémentaires sur la performance de la décomposition catalytique. Ainsi, une modélisation des courbes de percée concernant l'adsorption et les réactions catalytiques de l'ozone et du NO₂ sur la surface des catalyseurs sera intéressante pour une étude plus approfondie des mécanismes de réaction.
- Identifier et quantifier les intermédiaires réactionnels en sortie du catalyseur.
- Etablir la relation entre l'efficacité, le débit traité, la quantité de catalyseur utilisé, la consommation d'énergie, la perte de charge, etc.

Pour la filtration des particules, il serait intéressant de :

- Compléter l'étude paramétrique concernant en particulier la géométrie du procédé afin d'augmenter l'efficacité de charge des particules de diamètre inférieure à 40 nm (augmentation de la turbulence de l'écoulement et temps de charge des particules).
- Etudier le phénomène de réentraînement (rugosité du matériau constitutif des plaques collectrices).
- Développer la modélisation numérique en étudiant les phénomènes entre la charge des particules, la dynamique du fluide et des particules.

Etant donnée la viabilité et les performances de la décharge couronne pour la dégradation des COV et la filtration des particules, il serait intéressant de traiter simultanément les COV et les particules dans un même procédé, par exemple, un procédé de couplage électrofiltre-catalyseur. Le premier composant permettrait de décomposer les COV et de collecter les particules ; le post-traitement avec un catalyseur servirait à retenir les sous-produits générés. D'un point de vue technologique, un tel procédé est envisageable. Par contre, l'application réelle nécessite encore des optimisations :

- Un électrofiltre assez puissant serait nécessaire pour dégrader efficacement les COV, mais ne pas générer trop de l'ozone. Il serait une configuration entre un ESP classique et un ioniseur à aiguilles.
- La dimension du collecteur doit être optimisée de sorte à garantir une très bonne efficacité de collecte mais tout en ayant un encombrement acceptable.
- La quantité de catalyseur doit être suffisante pour atteindre les concentrations cibles en sortie du procédé mais ne devra pas entraîner une perte de charge excessive.

Référence bibliographique

- [1] Qualité de l'air intérieur, (n.d.). <https://www.anses.fr/fr/content/qualite-de-l-air-interieur> (accessed March 9, 2016).
- [2] Enjeux autour de la qualité de l'air | Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, (n.d.). <https://www.anses.fr/fr/content/enjeux-autour-de-la-qualite-de-l-air> (accessed March 9, 2016).
- [3] Qualité de l'air intérieur - Ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer, (n.d.). <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Qualite-de-l-air-interieur.html> (accessed March 9, 2016).
- [4] US EPA, Indoor Air Facts No. 4 Sick Building Syndrome, (n.d.). <http://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/indoor-air-facts-no-4-sick-building-syndrome> (accessed December 10, 2015).
- [5] European Communities, European Concerted Action Indoor Air Quality and its Impact on Man : "Sick Building Syndrome," 1989.
- [6] World Health Organization, ed., Air quality guidelines for Europe, 2nd ed, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, 2000.
- [7] P.K. Johnston, G. Hadwen, J. McCarthy, J.R. Girman, A screening-level ranking of toxic chemicals at levels typically found in indoor air, *Proc. Indoor Air.* (2002) 930–935.
- [8] L. Mosqueron, V. Nedellec, Revue des enquêtes sur la qualité de l'air intérieur dans les logements en Europe et aux Etats-Unis, *Obs. Qual. Air Intér.* (2004).
- [9] Plan national santé environnement (PNSE) 2004-2008 - Les plans d'action nationaux - Ministère des Affaires sociales et de la Santé, (n.d.). <http://social-sante.gouv.fr/sante-et-environnement/les-plans-d-action-nationaux/article/plan-national-sante-environnement-pnse-2004-2008> (accessed March 9, 2016).
- [10] Plan National Santé Environnement 2004-2008, n.d. <http://www.sante.gouv.fr> (accessed March 19, 2018).
- [11] Sources de pollution - Ministère du Logement et de l'Habitat durable, (n.d.). <http://www.territoires.gouv.fr/sources-de-pollution> (accessed March 9, 2016).
- [12] S. Kirchner, J.F. Arenes, C. Cochet, Campagne nationale Logements : Etat de la qualité de l'air dans les logements français-Rapport final, 2006.
- [13] World Health Organization, ed., WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants, WHO, Copenhagen, 2010.
- [14] L. Mosqueron, V. Nedellec, Hiérarchisation sanitaire des paramètres mesurés dans les bâtiments par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, *Obs. Qual. Air Intér.* (2002).
- [15] E. Gallego, X. Roca, J.F. Perales, X. Guardino, Determining indoor air quality and identifying the origin of odour episodes in indoor environments, *J. Environ. Sci.* 21 (2009) 333–339.
- [16] M. Magureau, N.B. Mandache, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, V.I. Parvulescu, Plasma-assisted catalysis for volatile organic compounds abatement, *Appl. Catal. B Environ.* 61 (2005) 12–20.
- [17] J. Van Durme, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, H. Van Langenhove, Efficient toluene abatement in indoor air by a plasma catalytic hybrid system, *Appl. Catal. B Environ.* 74 (2007) 161–169.
- [18] Les composés organiques volatils (COV) - Définition, sources d'émission et im..., ADEME. (n.d.). <http://www.ademe.fr/> (accessed December 15, 2015).
- [19] A. Luengas, A. Barona, C. Hort, G. Gallastegui, V. Platel, A. Elias, A review of indoor air treatment technologies, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 14 (2015) 499–522.
- [20] D.A. Sarigiannis, S.P. Karakitsios, A. Gotti, I.L. Liakos, A. Katsoyiannis, Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk, *Environ. Int.* 37 (2011) 743–765.
- [21] I. Annesi-Maesano, G. Aymoz, D. Bley, Pollution par les particules dans l'air ambiant, Haut Conseil de la Santé Publique, 2012.
- [22] O. Witschger, J.F. Fabriès, Particules ultra-fines et santé au travail – 1. Caractéristiques et effets potentiels sur la santé, *Hygiène Sécurité Au Trav.* ND 2227-199-05 (2005) 15.
- [23] OMS | Qualité de l'air ambiant et santé, WHO. (n.d.). <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/fr/> (accessed October 24, 2017).
- [24] M. Amann, I. Bertok, J. Cofala, Baseline Scenarios for the Clean Air for Europe Programme, Laxenburg, Austria, 2005.

- [25] S. Medina, Summary report of the Aphekom project 2008-2011, INSTITUT DE VEILLE SANITAIRE, SAINT-MAURICE, FRANCE, 2012. <http://www.endseurope.com/docs/110302b.pdf> (accessed October 23, 2017).
- [26] HCSP, Valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos : les particules, 2013.
- [27] S. Philip, R.V. Martin, A. van Donkelaar, Douglas J. Macdonald, Global Chemical Composition of Ambient Fine Particulate Matter for Exposure Assessment, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 13060–13068.
- [28] C.J. Weschler, New Directions: Ozone-initiated reaction products indoors may be more harmful than ozone itself, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 5715–5716.
- [29] C. DECLERCQ, Effet de l'ozone et des polluants photo-oxydants sur la santé, Institut de veille sanitaire, 2009.
- [30] J.A. Last, K.M. Reiser, W.S. Tyler, R.B. Rucker, Long-term consequences of exposure to ozone: I. Lung collagen content, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 72 (1984) 111–118.
- [31] EPA, How nitrogen oxides affect the way we live and breathe, 2008. <http://nepis.epa.gov/> (accessed March 9, 2018).
- [32] Valeurs Guides de qualité d'Air Intérieur (VGAI) | Anses - Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail, (n.d.). <https://www.anses.fr/fr/content/valeurs-guides-de-qualite-d-air-interieur-vgai> (accessed March 9, 2016).
- [33] J. Van Durme, J. Dewulf, W. Sysmans, C. Leys, H. Van Langenhove, Abatement and degradation pathways of toluene in indoor air by positive corona discharge, *Chemosphere.* 68 (2007) 1821–1829.
- [34] K. Hassouni, F. Massines, J.M. Pouvesle, Plasmas hors-équilibre à des pressions atmosphériques, Plasmas froids : Génération, caractérisation, et technologies, Université de Saint-Etienne, 2004.
- [35] R. Landfried, Contribution à l'étude de la transition décharge lumineuse/arc électrique dans l'air et dans l'argon au voisinage de la pression atmosphérique, PhD Thesis, Supélec, 2011.
- [36] A. Abahazem, Etudes expérimentales des décharges couronne pour la dépollution des gaz, PhD Thesis, Université de Toulouse, 2009.
- [37] E.M.V. Veldhuizen, ed., Electrical discharges for environmental purposes: fundamentals and applications, Nova Science Publishers, Huntington, N.Y., 2000.
- [38] F. Massines, Plasma à pression atmosphérique : DBD et conception de réacteur, (n.d.).
- [39] J. Chen, Direct current corona-enhanced chemical reactions, PhD Thesis, UNIVERSITY OF MINNESOTA, 2002.
- [40] F.W. Peek, Dielectric Phenomena In High Voltage Engineering, Mcgraw-Hill Book Company, Inc., 1929.
- [41] K.R. Parker, Applied Electrostatic Precipitation, Blackie Academic and Professional, 1997.
- [42] A.C.A. Ndong, Décharges à barrière diélectrique pulsées de volume et de surface appliquées à la précipitation électrostatique et à la régénération de surface, (n.d.) 209.
- [43] Y. Huang, S. Li, Q. Zheng, X. Shen, S. Wang, P. Han, Z. Liu, K. Yan, Recent Progress of Dry Electrostatic Precipitation for PM_{2.5} Emission Control from Coal-fired Boilers, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.* 9 (2015) 27.
- [44] A. Jaworek, A. Krupa, T. Czech, Modern electrostatic devices and methods for exhaust gas cleaning: A brief review, *J. Electrostat.* 65 (2007) 133–155.
- [45] B.U. Lee, M. Yermakov, S.A. Grinshpun, Removal of fine and ultrafine particles from indoor air environments by the unipolar ion emission, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 4815–4823.
- [46] J.H. Park, K.Y. Yoon, J. Hwang, Removal of submicron particles using a carbon fiber ionizer-assisted medium air filter in a heating, ventilation, and air-conditioning (HVAC) system, *Build. Environ.* 46 (2011) 1699–1708.
- [47] A. Shiue, Particles Removal by Negative ionic Air Purifier in Cleanroom, *Aerosol Air Qual. Res.* (2011).
- [48] C.C. Wu, G.W.M. Lee, S. Yang, K.P. Yu, C.L. Lou, Influence of air humidity and the distance from the source on negative air ion concentration in indoor air, *Sci. Total Environ.* 370 (2006) 245–253.
- [49] K.P. Yu, W.M.G. Lee, C.J. Peng, Y.C. Chen, W.T. Shen, Effects of roughness, dielectric constant and electrical resistivity of wall on deposition of submicron particles driven by ionic air purifier, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 3108–3114.
- [50] K. Yu, H. Shih, Y. Chen, X. Yang, Effect of turbulence intensity and particle characteristics on the deposition of submicron particles enhanced by the ionic air purifier, *Build. Environ.* 114 (2017) 166–177.
- [51] K.H. Kim, J.E. Szulejko, P. Kumar, E.E. Kwon, A.A. Adelodun, P.A.K. Reddy, Air ionization as a control technology for off-gas emissions of volatile organic compounds, *Environ. Pollut.* 225 (2017) 729–743.

- [52] M.V. Jokl, *Microenvironment: The Theory and Practice of Indoor Climate*, Charles C Thomas Pub Ltd, Illinois, 1988.
- [53] Z. Grabarczyk, Effectiveness of indoor air cleaning with corona ionizers, *J. Electrostat.* (2001) 278–283.
- [54] A.P. Krueger, E.J. Reed, Biological impact of small air ions, *Science*. 193 (1976) 1209–13.
- [55] T.E. Parts, A. Luts, Observed and simulated effects of certain pollutants on small air ion spectra: I. Positive ions, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 1283–1289.
- [56] A. Luts, J. Salm, Chemical composition of small atmospheric ions near the ground, *J. Geophys. Res. Atmospheres*. 99 (1994) 10781–5.
- [57] M.L. Huertas, J. Fontan, J. Gonzalez, Evolution times of tropospheric negative ions, *Atmospheric Environ.* 1967. 12 (1978) 2351–2362.
- [58] J.D. Skalny, T. Mikoviny, S. Matejcek, N.J. Mason, An analysis of mass spectrometric study of negative ions extracted from negative corona discharge in air, *Int. J. Mass Spectrom.* 233 (2004) 317–324.
- [59] A. Luts, Evolution of negative small ions at enhanced ionization, *J. Geophys. Res. Atmospheres*. 100 (1995) 1487–96.
- [60] S. Grinshpun, G. Mainelis, M. Trunov, A. Adhikari, T. Reponen, K. Willeke, Evaluation of ionic air purifiers for reducing aerosol exposure in confined indoor spaces, *Indoor Air*. 15 (2005) 235–45.
- [61] B. Pushpawela, R. Jayaratne, A. Nguy, L. Morawska, Efficiency of ionizers in removing airborne particles in indoor environments, *J. Electrostat.* 90 (2017) 79–84.
- [62] Y.S. Mayya, B.K. Sapra, A. Khan, F. Sunny, Aerosol removal by unipolar ionization in indoor environments, *J. Aerosol Sci.* 35 (2004) 923–941.
- [63] A. Hernandez-Sierra, F. Alguacil, M. Alonso, Unipolar charging of nanometer aerosol particles in a corona ionizer, *J. Aerosol Sci.* 34 (2003) 733–745.
- [64] A. STEINMAN, *The Basics of Air Ionization for High-Technology Manufacturing Applications*, (n.d.) 5.
- [65] F. Kherbouche, Y. Benmimoun, A. Tilmatine, A. Zouaghi, N. Zouzou, Study of a new electrostatic precipitator with asymmetrical wire-to-cylinder configuration for cement particles collection, *J. Electrostat.* 83 (2016) 7–15.
- [66] C.L. Chang, H. Bai, Effects of Some Geometric Parameters on the Electrostatic Precipitator Efficiency at Different Operation Indexes, *Aerosol Sci. Technol.* 33 (2000) 228–238.
- [67] B. Navarrete, L. Cañadas, V. Cortés, L. Salvador, J. Galindo, Influence of plate spacing and ash resistivity on the efficiency of electrostatic precipitators, *J. Electrostat.* 39 (1997) 65–81.
- [68] M. Pauthenier, M. Moreau-Hanot, La charge des particules sphériques dans un champ ionisé, *J. Phys. Radium*. 3 (1932) 590–613.
- [69] H.J. White, Particle Charging in Electrostatic Precipitation, *Trans. Am. Inst. Electr. Eng.* 70 (1951) 1186–1191.
- [70] R. Cochet, Lois charge des fines particules (Submicroniques) Etudes théoriques : Contrôles récents spectre de particules, *Colloq. Int. Phys. Forces Electrostatiques Leurs Appl.* 102 (1961) 331–338.
- [71] P.A. Lawless, Particle charging bounds, symmetry relations, and an analytic charging rate model for the continuum regime, *J. Aerosol Sci.* 27 (1996) 191–215.
- [72] C.U. Böttner, The role of the space charge density in particulate processes in the example of the electrostatic precipitator, *Powder Technol.* 135–136 (2003) 285–294.
- [73] S.A. Morsi, A.J. Alexander, An Investigation of Particle Trajectories in Two-Phase Flow Systems, *J. Fluid Mech.* 55 (1972) 193–208.
- [74] R. Boichot, Filtration des particules issues des moteurs Diesel par matrices fibreuses plongées dans un champ électrique, PhD Thesis, Université de Savoie, 2005.
- [75] H. Bai, C. Lu, C.L. Chang, A model to predict the system performance of an electrostatic precipitator for collecting polydisperse particles, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 45 (1995) 908–916.
- [76] S.H. Kim, H.S. Park, K.W. Lee, Theoretical model of electrostatic precipitator performance for collecting polydisperse particles, *J. Electrostat.* 50 (2001) 177–190.
- [77] W.C. Hinds, *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, second edition, John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [78] R.A. Bowling, *A Theoretical Review of Particle Adhesion, Particles on Surfaces 1*, Springer, Boston, MA, 1988.
- [79] W. Theerachaisupakij, S. Matsusaka, Y. Akashi, H. Masuda, Reentrainment of deposited particles by drag and aerosol collision, *J. Aerosol Sci.* 34 (2003) 261–274.

- [80] I. Adhiwidjaja, S. Matsusaka, H. Tanaka, H. Masuda, Simultaneous Phenomenon of Particle Deposition and Reentrainment: Effects of Surface Roughness on Deposition Layer of Striped Pattern, *Aerosol Sci. And Technology*. 33 (2000) 323–333.
- [81] G.Y. Lin, T.M. Chen, C.J. Tsai, A Modified Deutsch-Anderson Equation for Predicting the Nanoparticle Collection Efficiency of Electrostatic Precipitators, *Aerosol Air Qual. Res.* 12 (2012) 697–706.
- [82] J. Van Durme, Development of heterogeneous plasma catalysis for the abatement of health damaging organic micropollutants in indoor environments, PhD Thesis, Ghent University, 2008.
- [83] J. Chen, J.H. Davidson, Ozone Production in the Positive DC Corona Discharge: Model and comparison to Experiments, *Plasma Chem. Plasma Process.* 22 (2002) 495–522.
- [84] J. Chen, J.H. Davidson, Ozone production in the negative DC corona: The dependence of discharge polarity, *Plasma Chem. Plasma Process.* 23 (2003) 501–518.
- [85] K. Skalska, J.S. Miller, S. Ledakowicz, Trends in NO_x abatement: A review, *Sci. Total Environ.* 408 (2010) 3976–3989.
- [86] Y. Guo, X. Liao, M. Fu, H. Huang, D. Ye, Toluene decomposition performance and NO_x by-product formation during a DBD-catalyst process, *J. Environ. Sci.* 28 (2015) 187–194.
- [87] W. Mista, R. Kacprzyk, Decomposition of toluene using non-thermal plasma reactor at room temperature, *Catal. Today*. 137 (2008) 345–349.
- [88] Y. Guo, D. Ye, K. Chen, J. He, W. Chen, Toluene decomposition using a wire-plate dielectric barrier discharge reactor with manganese oxide catalyst in situ, *J. Mol. Catal. Chem.* 245 (2006) 93–100.
- [89] Y. Guo, D. Ye, K. Chen, J. He, Toluene removal by a DBD-type plasma combined with metal oxides catalysts supported by nickel foam, *Catal. Today*. 126 (2007) 328–337.
- [90] H. Huang, D. Ye, D.Y.C. Leung, F. Feng, X. Guan, Byproducts and pathways of toluene destruction via plasma-catalysis, *J. Mol. Catal. Chem.* 336 (2011) 87–93.
- [91] H. Huang, D. Ye, X. Guan, The simultaneous catalytic removal of VOCs and O₃ in a post-plasma, *Catal. Today*. 139 (2008) 43–48.
- [92] M. Ondarts, W. Hajji, J. Outin, T. Bejat, E. Gonze, Non-Thermal Plasma for indoor air treatment: Toluene degradation in a corona discharge at ppbv levels, *Chem. Eng. Res. Des.* 118 (2017) 194–205.
- [93] H.M. Lee, M.B. Chang, Abatement of Gas-phase p-Xylene via Dielectric Barrier Discharges, *Plasma Chem. Plasma Process.* 23 (2003) 541–558.
- [94] W. Liang, L. Ma, H. Liu, J. Li, Toluene degradation by non-thermal plasma combined with a ferroelectric catalyst, *Chemosphere*. 92 (2013) 1390–1395.
- [95] M.B. Chang, C.C. Chang, Destruction and removal of toluene and methyl-ethyl-ketone from gas streams with silent discharge plasma, *AIChE J.* 43 (1997) 1325–1330.
- [96] M.B. Chang, C.C. Lee, Destruction of formaldehyde with dielectric barrier discharge plasmas, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 181–186.
- [97] B.M. Penetrante, R.M. Brusasco, B.T. Merritt, G.E. Vogtlin, Environment applications of low-temperature plasmas, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 1829–1836.
- [98] B.M. Penetrante, M.C. Hsiao, J.N. Bardsley, B.T. Merritt, G.E. Vogtlin, A. Kuthi, C.P. Burkhart, J.R. Bayless, Identification of mechanisms for decomposition of air pollutants by non-thermal plasma processing, *Plasma Sources Sci. Technol.* 6 (1997) 251–259.
- [99] B.M. Penetrante, J.N. Bardsley, M.C. Hsiao, Kinetic Analysis of Non-Thermal Plasmas Used for Pollution Control, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 5007–5017.
- [100] X. Fan, T.L. Zhu, M.Y. Wang, X.M. Li, Removal of low-concentration BTX in air using a combined plasma catalysis system, *Chemosphere*. 75 (2009) 1301–1306.
- [101] F. Thevenet, O. Guaitella, E. Puzenat, C. Guillard, A. Rousseau, Influence of water vapour on plasma/photocatalytic oxidation efficiency of acetylene, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 813–820.
- [102] X. Yan, T. Zhu, X. Fan, Y. Sun, Removal of p-chlorophenol in mist by DC corona discharge plasma, *Chem. Eng. J.* 245 (2014) 41–46.
- [103] H.M. Lee, M.B. Chang, Gas-Phase Removal of Acetaldehyde via Packed-Bed Dielectric Barrier Discharge Reactor, *Plasma Chem. Plasma Process.* 21 (2001) 329–343.
- [104] 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, *Appl. Catal. B Environ.* 170–171 (2015) 293–300.
- [105] X. Fan, T. Zhu, Y. Sun, X. Yan, The roles of various plasma species in the plasma and plasma-catalytic removal of low-concentration formaldehyde in air, *J. Hazard. Mater.* 196 (2011) 380–385.

- [106] K. Urashima, J.S. Chang, Removal of volatile organic compounds from air streams and industrial flue gases by non-thermal plasma technology, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 7 (2000) 602–614.
- [107] N. Blin-Simiand, S. Pasquiers, F. Jorand, C. Postel, J.R. Vacher, Removal of formaldehyde in nitrogen and in dry air by a DBD: importance of temperature and role of nitrogen metastable states, *J. Phys. Appl. Phys.* 42 (2009) 122003.
- [108] X. Fan, T. Zhu, Y. Wan, X. Yan, Effects of humidity on the plasma-catalytic removal of low-concentration BTX in air, *J. Hazard. Mater.* 180 (2010) 616–621.
- [109] H. Huang, D. Ye, Combination of photocatalysis downstream the non-thermal plasma reactor for oxidation of gas-phase toluene, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 535–541.
- [110] G. Yu-fang, Y. Dai-qi, T. Ya-feng, C. Ke-fu, Humidity Effect on Toluene Decomposition in a Wire-plate Dielectric Barrier Discharge Reactor, *Plasma Chem. Plasma Process.* 26 (2006) 237–249.
- [111] J.H. Byeon, J.H. Park, Y.S. Jo, K.Y. Yoon, J. Hwang, Removal of gaseous toluene and submicron aerosol particles using a dielectric barrier discharge reactor, *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 417–422.
- [112] A.M. Harling, D.J. Glover, J.C. Whitehead, K. Zhang, Novel Method for Enhancing the Destruction of Environmental Pollutants by the Combination of Multiple Plasma Discharges, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4546–4550.
- [113] C. Subrahmanyam, M. Magureanu, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, Catalytic abatement of volatile organic compounds assisted by non-thermal plasma, *Appl. Catal. B Environ.* 65 (2006) 150–156.
- [114] D. Li, D. Yakushiji, S. Kanazawa, T. Ohkubo, Y. Nomoto, Decomposition of toluene by streamer corona discharge with catalyst, *J. Electrostat.* 55 (2002) 311–319.
- [115] M. Schiorlin, E. Marotta, M. Rea, C. Paradisi, Comparison of Toluene Removal in Air at Atmospheric Conditions by Different Corona Discharges, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 9386–9392.
- [116] U. Roland, F. Holzer, F.-D. Kopinke, Combination of non-thermal plasma and heterogeneous catalysis for oxidation of volatile organic compounds, *Appl. Catal. B Environ.* 58 (2005) 217–226.
- [117] J. Van Durme, J. Dewulf, C. Leys, H. Van Langenhove, Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review, *Appl. Catal. B Environ.* 78 (2008) 324–333.
- [118] B. Dhandapani, S.T. Oyama, Review : Gas phase ozone decomposition catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 11 (1997) 129–166.
- [119] K. Everaert, J. Baeyens, Catalytic combustion of volatile organic compounds, *J. Hazard. Mater.* 109 (2004) 113–139.
- [120] S. Behar, N.A. Gómez-Mendoza, M.Á. Gómez-García, D. Świerczyński, F. Quignard, N. Tanchoux, Study and modelling of kinetics of the oxidation of VOC catalyzed by nanosized Cu–Mn spinels prepared via an alginate route, *Appl. Catal. Gen.* 504 (2015) 203–210.
- [121] C. Heisig, W. Zhang, S.T. Oyama, Decomposition of ozone using carbon-supported metal oxide catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 14 (1997) 117–129.
- [122] J. Van Durme, J. Dewulf, K. Demeestere, C. Leys, H. Van Langenhove, Post-plasma catalytic technology for the removal of toluene from indoor air: Effect of humidity, *Appl. Catal. B Environ.* 87 (2009) 78–83.
- [123] L. Long, J. Zhao, L. Yang, M. Fu, J. Wu, B. Huang, D. Ye, Room Temperature Catalytic Ozonation of Toluene over MnO₂/Al₂O₃, *Chin. J. Catal.* 32 (2011) 904–916.
- [124] J. Niu, X. Yang, A. Zhu, L. Shi, Q. Sun, Y. Xu, C. Shi, Plasma-assisted selective catalytic reduction of NO_x by C₂H₂ over Co-HZSM-5 catalyst, *Catal. Commun.* 7 (2006) 297–301.
- [125] F. Lin, Z. Wang, Q. Ma, Y. Yang, R. Whiddon, Y. Zhu, K. Cen, Catalytic deep oxidation of NO by ozone over MnO_x loaded spherical alumina catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 198 (2016) 100–111.
- [126] J. Kujawa, S. Cerneaux, W. Kujawski, Highly hydrophobic ceramic membranes applied to the removal of volatile organic compounds in pervaporation, *Chem. Eng. J.* 260 (2015) 43–54.
- [127] H. Einaga, S. Futamura, Effect of water vapor on catalytic oxidation of benzene with ozone on alumina-supported manganese oxides, *J. Catal.* 243 (2006) 446–450.
- [128] A. Esmailirad, M.V. Rukosuyev, M.B.G. Jun, F.C.J.M. van Veggel, A cost-effective method to create physically and thermally stable and storable super-hydrophobic aluminum alloy surfaces, *Surf. Coat. Technol.* 285 (2016) 227–234.
- [129] J. Kujawa, S. Cerneaux, W. Kujawski, Characterization of the surface modification process of Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ powders by PFAS molecules, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 447 (2014) 14–22.
- [130] J. Kujawa, W. Kujawski, S. Koter, A. Rozicka, S. Cerneaux, M. Persin, A. Larbot, Efficiency of grafting of Al₂O₃, TiO₂ and ZrO₂ powders by perfluoroalkylsilanes, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 420 (2013) 64–73.

- [131] B. Paul, W.N. Martens, R.L. Frost, Surface modification of alumina nanofibres for the selective adsorption of alachlor and imazaquin herbicides, *J. Colloid Interface Sci.* 360 (2011) 132–138.
- [132] Y. Guo, X. Liao, J. He, W. Ou, D. Ye, Effect of manganese oxide catalyst on the dielectric barrier discharge decomposition of toluene, *Catal. Today.* 153 (2010) 176–183.
- [133] V. Demidiouk, J.O. Chae, Decomposition of volatile organic compounds in plasma-catalytic system, *Plasma Sci. IEEE Trans. On.* 33 (2005) 157–161.
- [134] R. Sun, Z. Xi, F. Chao, W. Zhang, H. Zhang, D. Yang, Decomposition of low-concentration gas-phase toluene using plasma-driven photocatalyst reactor, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 6853–6859.
- [135] H.H. Kim, Y. Teramoto, N. Negishi, A. Ogata, A multidisciplinary approach to understand the interactions of nonthermal plasma and catalyst: A review, *Catal. Today.* 256 (2015) 13–22.
- [136] H.L. Chen, H.M. Lee, S.H. Chen, M.B. Chang, S.J. Yu, S.N. Li, Removal of Volatile Organic Compounds by Single-Stage and Two-Stage Plasma Catalysis Systems: A Review of the Performance Enhancement Mechanisms, Current Status, and Suitable Applications, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 2216–2227.
- [137] F. Thevenet, L. Sivachandiran, O. Guaitella, C. Barakat, A. Rousseau, Plasma–catalyst coupling for volatile organic compound removal and indoor air treatment: a review, *J. Phys. Appl. Phys.* 47 (2014) 224011.
- [138] C. Subrahmanyam, M. Magureanu, A. Renken, L. Kiwi-Minsker, Catalytic abatement of volatile organic compounds assisted by non-thermal plasma, *Appl. Catal. B Environ.* 65 (2006) 150–156. doi:10.1016/j.apcatb.2006.01.006.
- [139] A. Ogata, H. Einaga, H. Kabashima, S. Futamura, S. Kushiyama, H.-H. Kim, Effective combination of nonthermal plasma and catalysts for decomposition of benzene in air, *Appl. Catal. B Environ.* 46 (2003) 87–95.
- [140] U. Roland, F. Holzer, F.-D. Kopinke, Improved oxidation of air pollutants in a non-thermal plasma, *Catal. Today.* (2002) 315–323.
- [141] F. Holzer, F.-D. Kopinke, U. Roland, Influence of Ferroelectric Materials and Catalysts on the Performance of Non-Thermal Plasma (NTP) for the Removal of Air Pollutants, *Plasma Chem. Plasma Process.* 25 (2005) 595–611.
- [142] W. Liang, J. Li, J. Li, Y. Jin, Abatement of toluene from gas streams via ferro-electric packed bed dielectric barrier discharge plasma, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 633–638.
- [143] A. Ogata, K. Yamanouchi, K. Mizuno, S. Kushiyama, T. Yamamoto, Oxidation of dilute benzene in an alumina hybrid plasma reactor at atmospheric pressure, *Plasma Chem. Plasma Process.* 19 (1999) 383–394.
- [144] S. Futamura, A. Zhang, H. Einaga, H. Kabashima, Involvement of catalyst materials in nonthermal plasma chemical processing of hazardous air pollutants, *Catal. Today.* 72 (2002) 259–265.
- [145] H. Einaga, T. Ibusuki, S. Futamura, Performance evaluation of a hybrid system comprising silent discharge plasma and manganese oxide catalysts for benzene decomposition, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 37 (2001) 1476–1482.
- [146] Antoine Equation Parameters, (n.d.).
<https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=toluene&Units=SI&cTG=on&cTC=on&cTP=on>
(accessed September 5, 2018).
- [147] P. Burtin, Transformation des alumines de transition en alumine alpha. Influence d'éléments étrangers sur la stabilité des alumines., *Ecoles des Mines de St Etienne*, 1985.
- [148] E. Rezaei, J. Soltan, N. Chen, Catalytic oxidation of toluene by ozone over alumina supported manganese oxides: Effect of catalyst loading, *Appl. Catal. B Environ.* 136–137 (2013) 239–247.
- [149] R. Radhakrishnan, S.T. Oyama, Ozone Decomposition over Manganese Oxide Supported on ZrO₂ and TiO₂: A Kinetic Study Using in Situ Laser Raman Spectroscopy, *J. Catal.* 199 (2001) 282–290.
- [150] E. Rezaei, J. Soltan, Low temperature oxidation of toluene by ozone over MnOx/γ-alumina and MnOx/MCM-41 catalysts, *Chem. Eng. J.* 198–199 (2012) 482–490.
- [151] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–19.
- [152] ISO, ISO 12571: 2013 Hygrothermal Performance of Building Materials and Products — Determination of Hygroscopic Sorption Properties, (2013).
- [153] A. Arrigoni, A.-C. Grillet, R. Pelosato, G. Dotelli, C.T.S. Beckett, M. Woloszyn, D. Ciancio, Reduction of rammed earth's hygroscopic performance under stabilisation: an experimental investigation, *Build. Environ.* 115 (2017) 358–367.

- [154] H. Nouri, N. Zouzou, E. Moreau, L. Dascalescu, Y. Zebboudj, Effect of relative humidity on current–voltage characteristics of an electrostatic precipitator, *J. Electrostat.* 70 (2012) 20–24.
- [155] M. Aissou, H. Aitsaid, H. Nouri, Y. Zebboudj, Analysis of current density and electric field beneath a bipolar DC wires-to-plane corona discharge in humid air, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 61 (2013) 30803.
- [156] J. Chen, J.H. Davidson, Model of the negative DC corona plasma: comparison to the positive DC corona plasma, *Plasma Chem. Plasma Process.* 23 (2003) 83–102.
- [157] G.-Y. Lin, A Modified Deutsch-Anderson Equation for Predicting the Nanoparticle Collection Efficiency of Electrostatic Precipitators, *Aerosol Air Qual. Res.* (2012).
- [158] H. Lei, L.-Z. Wang, Z.-N. Wu, EHD turbulent flow and Monte-Carlo simulation for particle charging and tracing in a wire-plate electrostatic precipitator, *J. Electrostat.* 66 (2008) 130–141.
- [159] S. Sakata, T. Okada, Effect of humidity on hydrated cluster-ion formation in a clean room corona discharge neutralizer, *J. Aerosol Sci.* 25 (1994) 879–893.
- [160] J. Chen, P. Wang, Effect of relative humidity on electron distribution and ozone production by DC coronas in air, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 33 (2005) 808–812.
- [161] Y. Guo, X. Liao, D. Ye, Detection of hydroxyl radical in plasma reaction on toluene removal, *J. Environ. Sci.* 20 (2008) 1429–1432.
- [162] P. MARTINEZ, D.K. BRANDVOLD, Laboratory and field measurements of NO_x produced from corona discharge, *Atmos. Environ.* 30 (1996) 4177–4182.
- [163] T. Zhu, J. Li, W. Liang, Y. Jin, Synergistic effect of catalyst for oxidation removal of toluene, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 1258–1260.
- [164] Y. Wang, Y. Zhang, L. Sun, Hazardous Air Pollutant Formation from Pyrolysis of Typical Chinese Casting Materials, *Env. Sci Tech.* 45(15) (2011) 6539–6544.
- [165] INRS, Toluène, FICHE DEMETER, 2010.
- [166] A. Pichard, Toluène, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 2005.
- [167] U. Schlink, M. Rehwagen, M. Damm, M. Richter, M. Borte, O. Herbarth, Seasonal cycle of indoor-VOCs: comparison of apartments and cities, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 1181–1190.
- [168] S. Canada, S. Canada, Lignes directrices sur la qualité de l'air intérieur résidentiel, aem. (2015). <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/qualite-air/lignes-directrices-qualite-air-interieur-residentiel.html> (accessed October 8, 2018).
- [169] Etiquette COV et qualité de l'air intérieur, Ministère L'écologie Dév. Durable Transp. Logement. (2015). http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/DP_Etiquette_COV_et_qualite_de_l_air_interieur.pdf (accessed October 8, 2018).
- [170] W.F.L.M. Hoeben, F.J.C.M. Beckers, A.J.M. Pemen, E.J.M. van Heesch, W.L. Kling, Oxidative degradation of toluene and limonene in air by pulsed corona technology, *J. Phys. Appl. Phys.* 45 (2012) 055202.
- [171] M. Lu, R. Huang, J. Wu, M. Fu, L. Chen, D. Ye, On the performance and mechanisms of toluene removal by FeO_x/SBA-15-assisted non-thermal plasma at atmospheric pressure and room temperature, *Catal. Today.* 242 (2015) 274–286.
- [172] N. Blin-Simiand, F. Jorand, L. Magne, S. Pasquiers, C. Postel, J.-R. Vacher, Plasma Reactivity and Plasma-Surface Interactions During Treatment of Toluene by a Dielectric Barrier Discharge, *Plasma Chem. Plasma Process.* 28 (2008) 429–466.
- [173] H. Kohno, A.A. Berezin, J.S. Chang, M. Tamura, Destruction of volatile organic compounds used in a semiconductor industry by a capillary tube discharge reactor, *IEEE Trans. Ind. Appl.* 34 (1998) 953–966.
- [174] E. Marotta, A. Callea, M. Rea, C. Paradisi, DC Corona Electric Discharges for Air Pollution Control. Part 1. Efficiency and Products of Hydrocarbon Processing, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 5862–5868.
- [175] R. Seuwen, P. Warneck, Oxidation of toluene in NO_x free air: product distribution and mechanism, *Int. J. Chem. Kinet.* 28 (1996) 315–332.
- [176] J. Hamilton, P. Webb, A. Lewis, M. Reviejo, Quantifying small molecules in secondary organic aerosol formed during the photo-oxidation of toluene with hydroxyl radicals, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 7263–7275.
- [177] S. Ognier, S. Cavadias, J. Amouroux, Aromatic VOC Removal by Formation of Microparticles in Pure Nitrogen Discharge Barrier Discharge, *Plasma Process. Polym.* 4 (2007) 528–536.

- [178] G.M. Underwood, T.M. Miller, V.H. Grassian, Transmission FT-IR and Knudsen Cell Study of the Heterogeneous Reactivity of Gaseous Nitrogen Dioxide on Mineral Oxide Particles, *J. Phys. Chem. A.* 103 (1999) 6184–6190.
- [179] M. Wang, P. Zhang, J. Li, C. Jiang, The effects of Mn loading on the structure and ozone decomposition activity of MnOx supported on activated carbon, *Chin. J. Catal.* 35 (2014) 335–341.
- [180] L. Wang, H. He, C. Zhang, Y. Wang, B. Zhang, Effets of precursors for manganese-loaded Al₂O₃ catalysts on plasma-catalytic removal of o-xylene, *Chem. Eng. J.* (2016) 406–413.
- [181] W. Li, G.V. Gibbs, S.T. Oyama, Mechanism of Ozone Decomposition on a Manganese Oxide Catalyst. 1. In Situ Raman Spectroscopy and Ab Initio Molecular Orbital Calculations, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 9041–9046.
- [182] H.L. Tidahy, S. Siffert, F. Wyrwalski, J.F. Lamonier, A. Aboukaïs, Catalytic activity of copper and palladium based catalysts for toluene total oxidation, *Catal. Today.* 119 (2007) 317–320.
- [183] R. Fauconnier, L'action de l'humidité de l'air sur la santé dans les bâtiments tertiaires, *Chauff. Vent. Cond.* (1992).
- [184] T.L. Rakitskaya, A.Y. Bandurko, A.A. Ennan, V.Y. Paina, Catalysts for sanitary air cleaning from ozone, *Catal. Today.* 53 (1999) 703–713.
- [185] J. Rumble, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, Floride, 2017.
- [186] A. Ortiz, J.C. Alonso, V. Pankov, A. Huanosta, E. Andrade, Characterization of amorphous aluminum oxide films prepared by the pyrosol process, *Thin Solid Films.* 368 (2000) 74–79.
- [187] World Health Organization, International Agency for Research on Cancer, IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, eds., Cobalt in hard metals and cobalt sulfate, gallium arsenide, indium phosphide, and vanadium pentoxide, International Agency for Research on Cancer ; Distributed by WHO Press, Lyon, France : Geneva, Switzerland, 2006.
- [188] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity, *Pure Appl Chem.* 57 (1984) 603–6019.
- [189] V. Demidyuk, J.C. Whitehead, Influence of Temperature on Gas-Phase Toluene Decomposition in Plasma-Catalytic System, *Plasma Chem. Plasma Process.* 27 (2007) 85–94.
- [190] K.M. Parida, A. Samal, Catalytic combustion of volatile organic compounds on Indian Ocean manganese nodules, *Appl. Catal. Gen.* 182 (1999) 249–256.
- [191] S.C. Kim, Y.K. Park, J.W. Nah, Property of a highly active bimetallic catalyst based on a supported manganese oxide for the complete oxidation of toluene, *Powder Technol.* 266 (2014) 292–298.
- [192] X. Liu, R.E. Truitt, DRFT-IR Studies of the Surface of γ -Alumina, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 9856–9860.
- [193] K. Koichumanova, K.B. Sai Sankar Gupta, L. Lefferts, B.L. Mojet, K. Seshan, An in situ ATR-IR spectroscopy study of aluminas under aqueous phase reforming conditions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 23795–23804.
- [194] T.J. Bruno, P.D.N. Svoronos, *Handbook of basic tables for chemical analysis*, CRC Press, 2010.
- [195] L. Kang, M. Zhang, Z.H. Liu, K. Ooi, IR spectra of manganese oxides with either layered or tunnel structures, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 67 (2007) 864–869.
- [196] Z. Ning, J. Podlinski, X. Shen, S. Li, S. Wang, P. Han, K. Yan, Electrode geometry optimization in wire-plate electrostatic precipitator and its impact on collection efficiency, *J. Electrostat.* 80 (2016) 76–84.
- [197] W.G. Shin, C. Qi, J. Wang, H. Fissan, D.Y.H. Pui, The effect of dielectric constant of materials on unipolar diffusion charging of nanoparticles, *J. Aerosol Sci.* 40 (2009) 463–468.
- [198] C.C. Wu, G.W.M. Lee, P. Cheng, S. Yang, K.P. Yu, Effect of wall surface materials on deposition of particles with the aid of negative air ions, *J. Aerosol Sci.* 37 (2006) 616–630.
- [199] A.E. De Oliveira, V.G. Guerra, Influence of particle concentration and residence time on the efficiency of nanoparticulate collection by electrostatic precipitation, *J. Electrostat.* 96 (2018) 1–9.
- [200] M.N. Kondrashove, E.V. Grigorenko, A.V. Tikhonov, T.V. Sirota, A.V. Temnov, I.G. Stavrovskaja, N.I. Kosyakova, N.V. Lange, V.P. Tikhonov, The primary physico-chemical mechanism for the beneficial biological/medical effects of negative air ions, *IEEE Trans. Plasma Sci.* 28 (2000) 230–237.
- [201] K.C. Noh, J.H. Lee, C. Kim, S. Yi, J. Hwang, Y.H. Yoon, Filtration of Submicron Aerosol Particles Using a Carbon Fiber Ionizer-assisted Electret Filter, *Aerosol Air Qual. Res.* 11 (2011) 811–821.
- [202] A. Wiedensohler, P. Büscher, H. Hansson, B. Martinsson, F. Stratmann, G. Ferron, B. Busch, A novel unipolar charger for ultrafine aerosol particles with minimal particle losses, *J. Aerosol Sci.* 25 (1994) 639–649.

- [203] K.J. Boelter, J.H. Davidson, Ozone Generation by Indoor, Electrostatic Air Cleaners, *Aerosol Sci. Technol.* 27 (2007) 689–708.
- [204] S.H. Huang, C.C. Chen, Ultrafine Aerosol Penetration through Electrostatic Precipitators, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 4625–4632.
- [205] J.H. Byeon, J. Hwang, J. Hong Park, K. Young Yoon, B. Ju Ko, S. Hoon Kang, J. Ho Ji, Collection of submicron particles by an electrostatic precipitator using a dielectric barrier discharge, *J. Aerosol Sci.* 37 (2006) 1618–1628.
- [206] J.D. McCain, J.P. Gooch, W.B. Smith, Results of Field Measurements of Industrial Particulate Sources and Electrostatic Precipitator Performance, *J. Air Pollut. Control Assoc.* 25 (1975) 117–121.
- [207] J. Hanley, D. Smith, P. Lawless, D. Ensor, L. Sparks, Fundamental evaluation of an electronic air cleaner, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1991.
- [208] K.H. Yoo, J.S. Lee, M.D. Oh, Charging and Collection of Submicron Particles in Two-Stage Parallel-Plate Electrostatic Precipitators, *Aerosol Sci. Technol.* 27 (1997) 308–323.
- [209] L. Morawska, V. Agranovski, Z. Ristovski, M. Jamriska, Effect of face velocity and the nature of aerosol on the collection of submicrometer particles by electrostatic precipitator, *Indoor Air.* 12 (2002) 129–137.
- [210] J.T. Hanley, D.S. Ensor, D.D. Smith, L.E. Sparks, Fractional Aerosol Filtration Efficiency of In-Duct Ventilation Air Cleaners, *Indoor Air.* 4 (1994) 169–178.
- [211] Y. Zhuang, Y.J. Kim, T.G. Lee, P. Biswas, Experimental and theoretical studies of ultrafine particle behavior in electrostatic precipitators, *J. Electrostat.* 48 (2000) 245–260.
- [212] B. Han, H.J. Kim, Y.J. Kim, C. Sioutas, Unipolar Charging of Fine and Ultra-Fine Particles Using Carbon Fiber Ionizers, *Aerosol Sci. Technol.* 42 (2008) 793–800.
- [213] X. Xu, C. Zheng, P. Yan, W. Zhu, Y. Wang, X. Gao, Z. Luo, M. Ni, K. Cen, Effect of electrode configuration on particle collection in a high-temperature electrostatic precipitator, *Sep. Purif. Technol.* 166 (2016) 157–163.
- [214] H.J. Kim, B. Han, Y.J. Kim, S.J. Yoa, Characteristics of an electrostatic precipitator for submicron particles using non-metallic electrodes and collection plates, *J. Aerosol Sci.* 41 (2010) 987–997.
- [215] N. Cardello, J. Volckens, M.P. Tolocka, R. Wiener, T.J. Buckley, Technical Note: Performance of a Personal Electrostatic Precipitator Particle Sampler, *Aerosol Sci. Technol.* 36 (2002) 162–165.
- [216] V. Schmatloch, S. Rauch, Design and characterisation of an electrostatic precipitator for small heating appliances, *J. Electrostat.* 63 (2005) 85–100.
- [217] V.S. Sawant, G.S. Meena, D.B. Jadhav, Effect of Negative Air Ions on Fog and Smoke, *Aerosol Air Qual. Res.* 12 (2012) 1007–1015.
- [218] F.E. Kruis, H. Fissan, Nanoparticle Charging in a Twin Hewitt Charger, *J. Nanoparticle Res.* 3 (2001) 39–50.
- [219] S.H. Huang, C.C. Chen, Filtration Characteristics of a Miniature Electrostatic Precipitator, *Aerosol Sci. Technol.* 35 (2001) 792–804.
- [220] M. Kocik, J. Dekowski, J. Mizeraczyk, Particle precipitation efficiency in an electrostatic precipitator, *J. Electrostat.* 63 (2005) 761–766.
- [221] H. Nouri, N. Zouzou, L. Dascalescu, Y. Zebboudj, Investigation of relative humidity effect on the particles velocity and collection efficiency of laboratory scale electrostatic precipitator, *Process Saf. Environ. Prot.* 104 (2016) 225–232.
- [222] L. Li, S.J. Lee, W. Kim, D. Kim, An empirical model for ionic wind generation by a needle-to-cylinder dc corona discharge, *J. Electrostat.* 73 (2015) 125–130.
- [223] H. Miyashita, Y. Ehara, T. Thunoda, J. Enomoto, T. Inui, PIV Analysis of Particle Behavior in Electrostatic Precipitator, *Electron. Commun. Jpn.* 101 (2018) 16–23.
- [224] Z. Feng, Z. Long, T. Yu, Filtration characteristics of fibrous filter following an electrostatic precipitator, *J. Electrostat.* 83 (2016) 52–62.
- [225] B.M. Smirnov, *Cluster Ions and Van der Waals Molecules*, Gordon and Breach Science Publishers, Philadelphia, 1992.
- [226] C. Son, W. Lee, D. Jung, D. Lee, C. Byon, W. Kim, Use of an electrostatic precipitator with wet-porous electrode arrays for removal of air pollution at a precision manufacturing facility, *J. Aerosol Sci.* 100 (2016) 118–128.
- [227] N. Tachibana, H. Fujishima, Application of electrostatic precipitation with intermittent energization, *Int. Conférence Mod. Electrostat.* (1988) 14.

- [228] D. Bemer, S. Chazelet, A. Masson, I. Subra, M.C. Cadavid-Rodriguez, Charge électrique des aérosols. Mesure et influence de ce paramètre, INRS. (n.d.) 13.
- [229] Z. Long, Q. Yao, Evaluation of various particle charging models for simulating particle dynamics in electrostatic precipitators, *J. Aerosol Sci.* 41 (2010) 702–718.
- [230] N.A. Fuchs, On the stationary charge distribution on aerosol particles in a bipolar ionic atmosphere, *Geofis. Pura E Appl.* 56 (1963) 185.
- [231] K.B. Kim, B.J. Yoon, Field Charging of Spherical Particles in Linear Electric Field, *J. Colloid Interface Sci.* 186 (1997) 209–211.
- [232] B.J. Yoon, Continuum theory for ionic field charging of spheroidal aerosols in nonuniform electric field, *Chem. Eng. Sci.* 186 (2000) 5485–5495.
- [233] P. Spalart, S. Allmaras, A one-equation turbulence model for aerodynamic flows, in: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1992.
- [234] B.E. Launder, D.B. Spalding, The numerical computation of turbulent flows, *Comput. Methods Appl. Mech. Eng.* 3 (1974) 269–289.
- [235] D.C. Wilcox, *Turbulence Modeling for CFD*, DCW Industries, Inc. La Canada, California, 1998.
- [236] F.R. Menter, Two-Equation Eddy-Viscosity Turbulence Models for Engineering Applications, *AIAA J.* 32 (1994) 1598–1605.
- [237] R.B. Langtry, F.R. Menter, Correlation-Based Transition Modeling for Unstructured Parallelized Computational Fluid Dynamics Codes, *AIAA J.* 47 (2009) 2894–2906.
- [238] F.R. Menter, R.B. Langtry, S.R. Likki, Y.B. Suzen, P.G. Huang, S. Volker, A Correlation-Based Transition Model Using Local Variables—Part I: Model Formulation, *J. Turbomach.* 128 (2004) 413–422.
- [239] 4.16.1. Overview, (n.d.).
https://www.sharcnet.ca/Software/Ansys/17.2/en-us/help/flu_th/flu_th_sec_turb_near_wall_overview.html (accessed April 19, 2018).
- [240] 4.6.3. Mesh Requirements, (n.d.).
https://www.sharcnet.ca/Software/Ansys/17.2/en-us/help/flu_th/flu_th_sec_turb_sst_grid.html (accessed April 23, 2018).

Annexe I – Concentration des COV dans des environnements intérieurs

Luengas *et al.* [19] ont reporté des exemples de concentration des COV des différents endroits dans les environnements intérieurs, comme indiqués dans le tableau ci-dessous.

Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	COVT	Toluène	Xylène	Formaldéhyde	Benzène	Ethylbenzène
Salle de séjour	12,14-84,32	6,35-28,27	1,63-14,56	/	0,52-10,26	1,31-11,08
Chambre	9,17-86,14	4,72-31,04	1,18-15,47	/	0,35-11,13	0,98-11,61
Cuisine	12,35-62,92	6,38-23,95	1,69-9,53	/	0,5-9,92	1,34-8,1
Appartement	199,69	31,81	9,64	/	3,09	3,59
Centre médical	931,1	61,5	21,7	24,1	5,1	12,1
Hôpital pour enfants	/	5,5-8	3,6-3,9	15-10,9	1,4-2,1	1,3
Bureau	/	5,7-58	4,6-37	11-66	4,7-12	/
Bibliothèque	1268,2	32,4	6,3	34,8	4,7	6,3
Grand magasin	1954,4	83	4,2	98,1	6,8	4,8
Ecole primaire	124-3028	9,3-34,8	< 13,5	/	3,6-19,8	3,3-5,1
Stationnement intérieur	1412,1	91,1	13,7	49,5	16,6	11,4
Station de métro	1073,6	65,4	15,1	33	5,2	13,1
Avion	/	4,7-86,5	2-12,5	1,7-9,5	0-7,3	/
Train	/	7-54	3-9	9,5-17	2-4	/
Bus	/	15-39	6-48	/	2-6	/
Souterrain	/	13-27	5-50	/	4-7	/

Annexe II - Valeurs guides de qualité de l'air intérieur

L'ANSES [32] a proposé des valeurs guides de qualité de l'air intérieur, fondées exclusivement sur des critères sanitaires, comme illustrés dans le tableau ci-dessous.

Substances	VGAI proposées ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		Année de parution
Formaldéhyde	VGAI court terme : pour une exposition de 2 heures	50	2007
	VGAI long terme : pour une exposition > 1 an	10	
Monoxyde de carbone	VGAI court terme :		2007
	- Pour une exposition de 8 heures	10 000	
	- Pour une exposition de 1 heure	30 000	
	- Pour une exposition de 30 minutes	60 000	
	- Pour une exposition de 15 minutes	100 000	
Benzène	VGAI court terme : pour une exposition de 1 à 14 jours	30	2008
	VGAI intermédiaire : pour une exposition de 14 jours à 1 an	20	
	VGAI long terme : pour une exposition > 1 an	10	
	VGAI long terme : pour une exposition vie entière correspondant à un niveau de risque de 10^{-6}	0,2	
	VGAI long terme : pour une exposition vie entière correspondant à un niveau de risque de 10^{-5}	2	
Naphtalène	VGAI long terme : pour une exposition > 1 an	10	2009
Trichloro-éthylène	VGAI intermédiaire : pour une exposition de 14 jours à 1 an	800	2009
	VGAI long terme : pour une exposition vie entière correspondant à un niveau de risque de 10^{-6}	2	
	VGAI long terme : pour une exposition vie entière correspondant à un niveau de risque de 10^{-5}	20	
Tétrachloro-éthylène	VGAI court terme : pour une exposition de 1 à 14 jours	1 380	2010
	VGAI long terme : pour une exposition > 1 an	250	
Particules* PM _{2,5} et PM ₁₀	Pas de VGAI proposées	/	2010
Acide cyanhydrique	Pas de VGAI court terme proposées	/	2011
Dioxyde d'azote	VGAI court terme : pour une exposition de 1 heure	200	2013
	VGAI long terme : pour une exposition > 1 an	20	
Acroléine	VGAI court terme : pour une exposition de 1 heure	6,9	2013
	VGAI long terme : pour une exposition > 1 an	0,8	
Acétaldéhyde	VGAI court terme : pour une exposition de 1 heure	3 000	2014
	VGAI long terme : pour une exposition > 1 an	160	

*Pour les particules présentes dans l'air intérieur, l'ANSES ne propose pas de VGAI pour des expositions aiguës et chroniques mais elle recommande la mise en œuvre, par les politiques publiques, des valeurs guides de l'OMS pour l'amélioration de la qualité de l'air intérieur :

- Sur 24 heures : $25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour les PM_{2,5} et $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour les PM₁₀
- Sur le long terme : $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour les PM_{2,5} et $15 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour les PM₁₀

Annexe III – Modèles de la charge des particules

Selon Long et Yao [229], les modèles de charge des particules dans un précipitateur électrostatique peuvent être classés en 5 catégories :

- Modèles (a) : la charge des particules est constante et égale à la quantité de charge de saturation calculée à partir des modèles de White [69] ou Cochet [70] ;
- Modèles (b) : la charge des particules est une fonction du temps ; elle est calculée en additionnant la charge par champ et la charge par diffusion ou en combinant les deux ;
- Modèles (c) : la vitesse de charge est calculée en utilisant la théorie de la charge par champ ;
- Modèles (d) : la vitesse de charge est la somme des vitesses de charge par champ et par diffusion ;
- Modèles (e) : la vitesse de charge est une combinaison des vitesses de charge par champ et par diffusion.

III.1. Modèles de type (a)

Ces modèles supposent que la particule atteint instantanément sa charge de saturation. Cette charge, notée Q_p (C), peut par exemple être calculée par le modèle de White [69] ($Q_{p,sw}$) ou celui de Cochet [70] ($Q_{p,sc}$) :

$$Q_{p,sw} = \pi \varepsilon_0 E d_p^2 \frac{3 \varepsilon_{rp}}{\varepsilon_{rp} + 2} \quad [\text{III} - 1]$$

$$Q_{p,sc} = \pi \varepsilon_0 E d_p^2 \left[(1 + Kn)^2 + \frac{2}{1 + Kn} \frac{\varepsilon_{rp} - 1}{\varepsilon_{rp} + 2} \right] \quad [\text{III} - 2]$$

où ε_0 la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F.m⁻¹), ε_{rp} la permittivité relative de la particule, E le champ électrique (V.m⁻¹) et Kn le nombre de Knudsen.

III.2. Modèles de type (b)

Ces modèles supposent que la charge des particules est une fonction du temps et est la somme de la charge par champ et de la charge par diffusion :

$$Q_p(t) = Q_{p,c}(t) + Q_{p,d}(t) \quad [\text{III} - 3]$$

Le modèle de charge par champ utilisé peut, par exemple, être celui développé par Pauthenier et Moreau-Hanot [68] :

$$Q_{p,c}(t) = Q_{p,sw} \left(\frac{t}{t + \tau_c} \right) \quad [\text{III} - 4]$$

avec τ_c la constante de temps de charge par champ (s) :

$$\tau_c = \frac{4 \varepsilon_0}{N_i \mu_{ion} e} \quad [\text{III} - 5]$$

où N_i est la concentration en ions (ion.m^{-3}) et μ_{ion} la mobilité des ions ($1,8.10^{-4} \text{ m}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

Le modèle de charge par diffusion utilisé peut, par exemple, être celui développé par White [69] :

$$Q_{p,d}(t) = \frac{2\pi\epsilon_0 k_B T d_p}{e} \ln\left(1 + \frac{t}{\tau_d}\right) \quad [\text{III} - 6]$$

avec τ_d la constante de temps de charge par diffusion (s) :

$$\tau_d = \frac{8\epsilon_0 k_B T}{d_p C_i N_i e^2} \quad [\text{III} - 7]$$

$$C_i = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_i}} \quad [\text{III} - 8]$$

où e est la charge élémentaire ($1,6.10^{-19} \text{ C}$), C_i la vitesse thermique moyenne des ions (240 m.s^{-1}), m_i la masse d'ions (kg), T la température (K), k_B la constante de Boltzmann ($1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).

III.3. Modèles de type (c)

Ces modèles expriment la vitesse de charge des particules à partir de la charge par champ calculée par la théorie de Pauthenier et Moreau-Hanot [68] :

$$\frac{dQ_p}{dt} = \frac{Q_{p,sw}}{\tau} \left(1 - \frac{Q_p}{Q_{p,sw}}\right)^2 \quad [\text{III} - 9]$$

III.4. Modèles de type (d)

Les modèles de type (d) supposent que la vitesse de charge des particules est la somme des vitesses de charge par champ et par diffusion calculées, par exemple, à partir des théories de White [69] et Fuchs [230] :

$$\frac{dQ_p}{dt} = \frac{Q_{p,sw}}{\tau} \left(1 - \frac{Q_p}{Q_{p,sw}}\right)^2 + \frac{\pi N_i C_i d_p^2}{4} \exp\left(-\frac{eQ_p}{2\pi\epsilon_0 d_p k_B T}\right) \quad [\text{III} - 10]$$

III.5. Modèles de type (e)

Ces modèles de charge supposent que la vitesse de charge des particules est une combinaison (et non pas une simple addition) des vitesses de charge par champ et par diffusion, comme la théorie de Lawless [71] :

$$\frac{dQ_p}{dt} = \begin{cases} \frac{Q_{p,sw}}{\tau} \left(1 - \frac{Q_p}{Q_{p,sw}}\right)^2 + \frac{2\pi\alpha N_i \mu_{\text{ion}} k_B T d_p}{e}, & Q_p < Q_{p,sw} \\ \frac{\alpha}{4\tau} (Q_p - Q_{p,sw}) \exp\left(\frac{e(Q_p - Q_{p,sw})}{2\pi\epsilon_0 k_B T d_p}\right), & Q_p > Q_{p,sw} \end{cases} \quad [\text{III} - 11]$$

$$[\text{III} - 12]$$

avec

$$\alpha = \begin{cases} 1, & w < 0,525 \\ \frac{1}{(w + 0,457)^{0,575}}, & w \geq 0,525 \end{cases} \quad \begin{matrix} \text{[III - 13]} \\ \text{[III - 14]} \end{matrix}$$

$$w = \frac{ed_p E}{2k_B T} \quad \text{[III - 15]}$$

A part des modèles présentés ci-dessus, d'autres modèles tels que modèle de la charge dans un champ électrique non uniforme [231], modèle de la charge des particules non sphériques en champ homogène [232], etc., sont également bien développés pour décrire plus approfondissement et plus concrètement la charges des particules dans des cas relativement réalistes. Dans un ESP, la charge par champ et la charge par diffusion se produisent simultanément pour toutes les tailles de particules. Et la combinaison des deux phénomènes n'est pas simplement une addition des deux mécanismes de charge, puisque la charge par champ peut perturber la charge par diffusion et vice versa. Dans ce cas-là, les modèles de type (e) sembleraient d'être un bon choix pour la modélisation de la dynamique des particules dans les ESP. En outre, il convient de souligner que d'autres modèles de la charge, qui combinent la charge d'une particule par effet de champ et par diffusion (ex : théorie de Cochet), pourraient également apporter des bonnes prédictions avec les résultats expérimentaux dans beaucoup de situations pratiques. Par conséquent, le choix d'un modèle de la charge des particules est un résultat pondérant les influences de divers aspects, tels que les ressources de calculs, la précision désirée sur la modélisation, les diamètres de particules, les paramètres opératoires (champ électrique appliqué, géométrie de l'installation...), etc.

Annexe IV – Modèles de turbulence

Dans le cadre du traitement de la turbulence en mécanique des fluides, l'utilisation de la décomposition de Reynolds appliquée aux solutions des équations de Navier-Stokes permet de simplifier le problème en faisant disparaître les fluctuations de périodes et d'amplitudes courtes. La méthode est connue sous le nom de la moyenne de Reynolds ou sous le terme anglais de RANS pour Reynolds-averaged Navier–Stokes. Elle résout l'ensemble des équations de Navier-Stokes par temps moyenné. C'est la méthode la plus utilisée pour calculer les écoulements turbulents. Dans la méthode de la moyenne de Reynolds, les variables de la solution dans les équations de Navier-Stokes instantanées sont décomposées en composant moyen et fluctuant. Pour les composants d'une variable extensive ϕ_i :

$$\phi_i = \bar{\phi}_i + \phi'_i \quad [IV - 1]$$

où $\bar{\phi}_i$ et ϕ'_i sont le composant moyen et fluctuant ($i=1, 2, 3$), respectivement. Par exemple, la vitesse u_{fi} peut être exprimée comme :

$$u_{fi} = \bar{u}_{fi} + u'_{fi} \quad [IV - 2]$$

En remplaçant les expressions de cette forme pour les variables du fluide en équations instantanées de conservation de la masse et de la quantité de mouvement et en prenant une moyenne en temps, nous obtenons les équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement en moyenne. Elles peuvent être écrites comme suit :

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho_f u_{fi}) = 0 \quad [IV - 3]$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (\rho_f u_{fi}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho_f u_{fi} u_{fj}) \\ & = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\mu_f \left(\frac{\partial u_{fi}}{\partial x_j} + \frac{\partial u_{fj}}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \delta_{ij} \frac{\partial u_{fi}}{\partial x_i} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x_j} (-\rho_f \overline{u'_{fi} u'_{fj}}) \end{aligned} \quad [IV - 4]$$

Les équations ci-dessus sont appelées les équations de Navier-Stokes en moyenne de Reynolds. Elles ont la même forme générale que les équations de Navier-Stokes instantanées, avec les vitesses et les autres variables représentant des valeurs moyennes en temps. Des termes supplémentaires représentent les effets de la turbulence. Les différents modèles de turbulence sont présentés ci-dessous.

IV.1. Modèle de Spalart-Allmaras

Le modèle de Spalart-Allmaras [233] est un modèle d'une équation unique qui résout une équation de transport modélisée pour la viscosité cinématique (turbulente). Il a été conçu spécifiquement pour les applications aérospatiales impliquant des écoulements délimités par les parois et a montré de bons résultats pour les couches limites soumises à des gradients de pression défavorables. Il n'est pas étalonné pour les fluides industriels généraux, et produit des erreurs

relativement importantes pour certains fluides de cisaillement libre. En outre, la prévision de la désintégration de turbulence homogène et isotrope n'est pas fiable pour ce modèle.

IV.2. Modèle k-ε standard

Les modèles de turbulence à deux équations permettent la détermination des deux équations de transport distinctes. La robustesse, l'économie et la précision raisonnable pour une large gamme d'écoulements turbulents expliquent sa popularité dans la simulation des écoulements turbulents et de transfert de chaleur. C'est un modèle semi-empirique, et la dérivation des équations du modèle repose sur les considérations phénoménologiques et l'empirisme.

Le modèle k-ε standard [234] est le modèle de turbulence le plus utilisé pour les applications industrielles. Cependant, il fonctionne mal pour les écoulements avec une forte séparation, une grande courbure de la forme profilée et un grand gradient de pression. Ce modèle est basé sur des équations de transport pour l'énergie cinétique de turbulence k et le taux de dissipation ε. Dans la dérivation du modèle, l'hypothèse est que l'écoulement est complètement turbulent, et les effets de la viscosité moléculaire sont négligeables. Le modèle k-ε standard n'est donc valable que pour des écoulements totalement turbulents.

L'énergie cinétique de turbulence k et le taux de dissipation ε, sont obtenues à partir des équations de transport suivantes :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_f k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_f k u_{fi}) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu_f + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k + G_b - \rho_f \varepsilon - Y_M \quad [IV - 5]$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_f \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_f \varepsilon u_{fi}) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu_f + \frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho_f \frac{\varepsilon^2}{k} \quad [IV - 6]$$

Dans ces équations, G_k représente la génération de l'énergie cinétique de turbulence due aux gradients de vitesse moyens, G_b est la génération d'énergie cinétique de turbulence due à la flottabilité, Y_M représente la contribution de la dilatation fluctuante en turbulence compressible pour le taux de dissipation globale, $C_{1\varepsilon}$, $C_{2\varepsilon}$ et $C_{3\varepsilon}$ sont des constantes, σ_k et σ_ε sont les nombres de Prandtl turbulents pour k et ε, respectivement, μ_t est la viscosité turbulente, qui est calculée en combinant k et ε comme suivant :

$$\mu_t = \rho_f C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad [IV - 7]$$

où C_μ est une constante.

IV.3. Modèle k-ω standard

Le modèle k-ω standard [235] intègre des modifications pour les effets de faible nombre de Reynolds, la compressibilité et l'étalement du fluide de cisaillement. Il convient pour les écoulements de couche limite complexe sous un gradient de pression défavorable et démontre des performances supérieures pour les écoulements délimités par les parois. Ce modèle est aussi un modèle empirique basé sur des équations de transport pour l'énergie cinétique de turbulence k et le taux de dissipation spécifique ω, qui peut également être considéré comme le rapport de ε et k.

L'énergie cinétique de turbulence k et le taux de dissipation spécifique ω sont calculés à partir des équations de transport suivantes :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_f k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_f k u_{fi}) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\Gamma_k \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k - Y_k \quad [\text{IV} - 8]$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_f \omega) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_f \omega u_{fi}) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\Gamma_\omega \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right] + G_\omega - Y_\omega \quad [\text{IV} - 9]$$

Dans ces équations, G_ω représente la génération du taux de dissipation spécifique, Γ_k et Γ_ω représentent la diffusivité effective de k et ω , respectivement, Y_k et Y_ω représentent la dissipation de k et ω due à la turbulence, respectivement.

IV.4. Modèle k- ω SST

Le modèle k- ω SST (Shear-Stress Transport en anglais) [236] a été développé pour combiner efficacement la formulation robuste et précise du modèle k- ω standard dans la zone proche de la paroi. Il utilise une fonction de fusion pour passer progressivement du modèle k- ω standard près de la paroi à un nombre de Reynolds élevé du modèle k- ϵ dans la partie extérieure de la couche limite. En outre, il tient compte du transport de la contrainte de cisaillement de turbulence dans la définition de la viscosité turbulente. Ces caractéristiques rendent le modèle k- ω SST plus précis et plus fiable pour une plus grande gamme d'écoulements turbulents.

IV.5. Modèle de transition SST

Le modèle de transition SST [237] est basé sur le couplage des équations de transport du modèle k- ω SST avec deux autres équations de transport, l'une pour l'intermittence et l'autre pour le critère de transition, en terme du nombre de Reynolds d'épaisseur-quantité de mouvement. Une corrélation empirique a été développée pour couvrir la transition de dérivation standard ainsi que les fluides dans des zones de turbulence d'écoulement libre. Ce modèle ne s'applique qu'aux écoulements délimités par les parois. Comme tous les autres modèles de transition, le modèle ne s'applique pas à la transition dans les écoulements de cisaillement libres.

L'équation de transport pour l'intermittence γ est définie comme :

$$\frac{\partial(\rho_f \gamma)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_f u_{fj} \gamma)}{\partial x_j} = P_{\gamma 1} - E_{\gamma 1} + P_{\gamma 2} - E_{\gamma 2} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\mu_f + \frac{\mu_t}{\sigma_\gamma}) \frac{\partial \gamma}{\partial x_j} \right] \quad [\text{IV} - 10]$$

où $P_{\gamma 1}$ et $E_{\gamma 1}$ sont les sources de transition, $P_{\gamma 2}$ et $E_{\gamma 2}$ sont les sources de destruction/relaminarisation.

L'équation de transport pour la transition du nombre de Reynolds d'épaisseur-quantité de mouvement $\widetilde{Re}_{\theta t}$ est :

$$\frac{\partial(\rho_f \widetilde{Re}_{\theta t})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_f u_{fj} \widetilde{Re}_{\theta t})}{\partial x_j} = P_{\theta t} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\sigma_{\theta t} (\mu_f + \mu_t) \frac{\partial \widetilde{Re}_{\theta t}}{\partial x_j} \right] \quad [\text{IV} - 11]$$

où $P_{\theta t}$ est le terme de source de transition.

Le modèle de transition SST interagit avec le modèle k- ω SST par modification de l'équation k, comme suit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_f k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho_f k u_{fi}) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\Gamma_k \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k^* - Y_k^* \quad [\text{IV} - 12]$$

$$G_k^* = \gamma_{\text{eff}} \tilde{G}_k \quad [\text{IV} - 13]$$

$$Y_k^* = \min(\max(\gamma_{\text{eff}}, 0, 1), 1) Y_k \quad [\text{IV} - 14]$$

où \tilde{G}_k et Y_k sont les termes originaux de production et de destruction du modèle k- ω SST. Notez que le terme de production dans l'équation ω n'est pas modifié. Une description plus complète du modèle de transition SST et de son application à la turbulence peut être trouvée dans [238].

A part des modèles de turbulence présentés ci-dessus, d'autres modèles tels que modèle de transition k-kl- ω , modèle de transition d'intermittence, modèle de contrainte de Reynolds, modèle de simulation à l'échelle adaptative, etc., sont aussi beaucoup appliqués pour la modélisation de la turbulence des écoulements selon différentes conditions et exigences réelles. Par contre, pour l'instant, il n'existe pas encore un modèle de turbulence unique et pratique qui puisse prédire de façon fiable pour tous les écoulements turbulents avec une précision suffisante.

Annexe V – Modélisation numérique du procédé

V.1. Choix du logiciel FLUENT

Les modèles mathématiques de CFD (*Computational Fluid Dynamics*) sont des séries d'équations différentielles partielles, pour lesquelles il est très difficile d'obtenir une solution analytique. Dans ce cas, une solution numérique est utilisée pour aboutir à un résultat approximatif et satisfaisant à l'exigence réelle. L'idée de base est de discrétiser le domaine d'écoulement et d'établir des équations algébriques sur les nœuds discrets par des principes mathématiques. Enfin, la solution approximative des variables est obtenue en résolvant des équations algébriques.

Dans FLUENT, le modèle de phase discrète est utilisé pour décrire le mouvement d'une phase dispersée (ex : les particules) dans une phase continue (ex : l'air). Ce modèle suit l'approche Lagrangienne : la phase continue est traitée en résolvant les équations de Navier-Stokes, tandis que la phase dispersée est résolue en traçant le mouvement des particules dans le domaine d'écoulement. Les trajectoires des particules sont calculées individuellement à des intervalles spécifiés pendant le calcul de la phase continue, avec laquelle la phase dispersée peut échanger la quantité de mouvement, la masse et l'énergie. Le modèle de phase discrète contient l'hypothèse que la phase dispersée est suffisamment diluée pour que les interactions particule-particule et les effets de la fraction volumique des particules sur la phase continue soient négligeables. Dans la pratique, ce problème implique que la phase dispersée doit être présente à fraction volumique assez faible, habituellement inférieure à 10 à 12%, ce qui est notre cas. Par ailleurs, la dispersion des particules due à la turbulence dans la phase continue peut être prédite en utilisant le modèle de suivi stochastique (balayage aléatoire), qui inclut l'effet de fluctuations de la vitesse turbulente instantanée sur le mouvement des particules par l'utilisation des méthodes stochastiques.

V.2. Choix du modèle de turbulence

Le choix d'un modèle de turbulence dépend de la physique du fluide, la pratique établie pour un problème spécifique, le niveau de précision requis, les ressources de calcul disponibles et le temps disponible pour la simulation. Généralement, la modélisation de la turbulence est un compromis entre la précision et le coût de calcul. Dans cette étude, le modèle k- ϵ standard et transition SST ont été comparés pour modéliser la turbulence de l'écoulement de l'air dans le procédé. Le premier est un modèle semi-empirique le plus utilisé pour étudier les écoulements industriels. Dans notre étude, le nombre de Reynolds du fluide dans le collecteur ($Re \approx 6600$) indique que l'écoulement du fluide est plutôt dans le régime de transition ; le modèle transition SST peut bien modéliser les phénomènes de changement d'un écoulement du régime laminaire au régime turbulent, particulièrement pour la zone proche de la paroi. De plus, ce modèle de quatre équations peut assurer une modélisation de bonne qualité avec une quantité de temps de calcul raisonnable.

V.3. Domaine de calcul et maillage

V.3.1. Traitement de la couche limite

La modélisation proche de la paroi influence de manière significative sur la fidélité des solutions numériques, dans la mesure où les parois sont la principale source de tourbillons et de turbulence. En

outre, c'est dans la zone proche de la paroi que les variables de la solution ont de forts gradients. Par conséquent, une représentation précise des écoulements dans la zone proche de la paroi détermine les prédictions réussies pour les écoulements turbulents délimités par les parois.

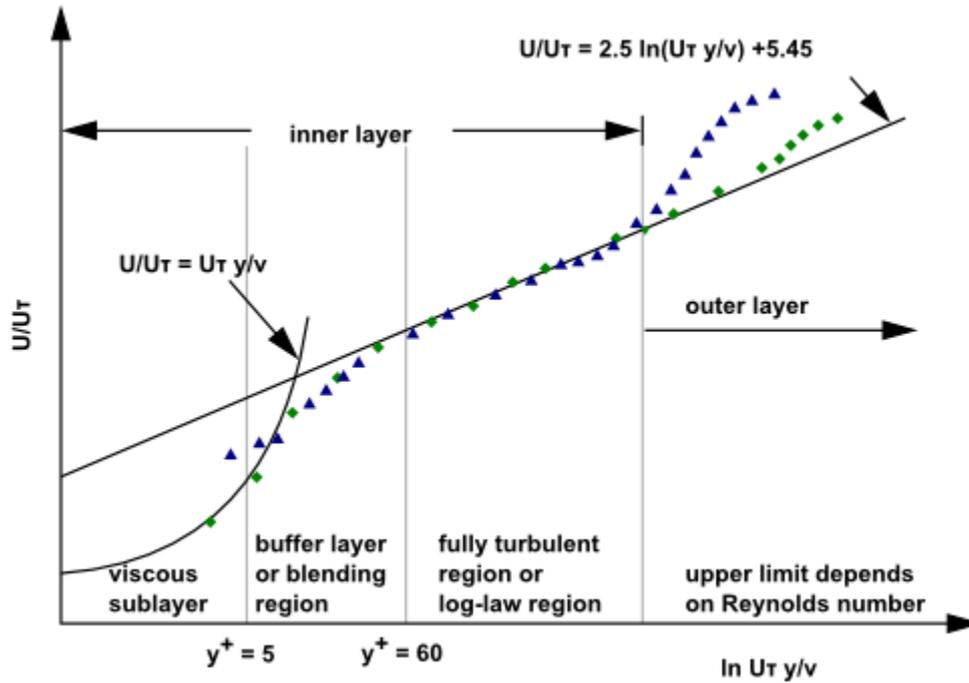


Figure V-1 : Subdivision de la zone proche de la paroi [239].

De nombreuses expériences ont montré que la zone proche de la paroi peut être subdivisée en trois couches. Dans la couche la plus interne, appelée « sous-couche visqueuse », l'écoulement est presque laminaire, et la viscosité moléculaire joue un rôle dominant dans le transfert de la quantité de mouvement et de la chaleur ou de la masse. Dans la couche externe, appelée « couche complètement turbulente », la turbulence joue un rôle majeur. Enfin, il existe une zone intermédiaire entre la sous-couche visqueuse et la couche complètement turbulente où les effets de la viscosité moléculaire et de la turbulence sont également importants, appelée « couche de tampon » (Figure V-1).

Traditionnellement, il existe deux approches pour modéliser la zone proche de la paroi. Dans une approche, la zone intérieure affectée à la viscosité (sous-couche visqueuse et couche de tampon) n'est pas résolue. Au lieu de cela, des formules semi-empiriques appelées « fonctions de la paroi » sont utilisées pour relier la zone affectée par la viscosité entre la paroi et la zone complètement turbulente. L'utilisation des fonctions de la paroi évite la nécessité de modifier les modèles de turbulences pour tenir compte de la présence de la paroi. Dans une autre approche, les modèles de turbulence sont modifiés pour permettre à la zone affectée par la viscosité d'être résolue avec un maillage tout au long de la paroi, y compris la sous-couche visqueuse. Dans FLUENT, les équations ci-dessous sont utilisées pour déterminer l'épaisseur de la couche limite y à proximité de la paroi :

$$C_f = [2\log_{10} Re - 0,65]^{-2,3}, Re < 10^9 \quad [V - 1]$$

$$\tau_\omega = \frac{1}{2} C_f \rho_f u_f^2 \quad [V - 2]$$

$$u^* = \sqrt{\frac{\tau_\omega}{\rho_f}} \quad [V - 3]$$

$$y = \frac{y^+ \mu_f}{\rho_f u^*} \quad [V - 4]$$

où C_f est le Coefficient de frottement (calculé à partir de la corrélation de Schlichting), τ_ω est le cisaillement à la paroi, u^* est la vitesse de frottement, y est la distance de la paroi, y^+ est la distance adimensionnel à partir de la paroi.

V.3.2. Modèle géométrique du procédé

Le schéma représentatif de la géométrie du procédé est illustré dans la Figure III-3(a). La géométrie du procédé est construite en 2D sous la forme d'un rectangle avec une largeur de 10 cm et une longueur variable qui dépend la longueur des plaques de collecte (ex : 10, 15 et 20 cm). L'air pollué entre verticalement en bas de la géométrie et s'écoule de bas vers le haut dans le procédé. Il passe à travers successivement la section d'ionisation de 10 cm à la longueur, la section de collecte dont la longueur est variable et la section de sortie avec une longueur de 10 cm. L'épaisseur des plaques, la distance entre deux plaques adjacentes et le nombre de plaques respectent bien la réalité du procédé, qui est 0,5 mm, 6,6 mm et 15, respectivement.

V.3.3. Construction de maillage

Pour bien décrire le mouvement du fluide et obtenir une bonne résolution des écoulements au voisinage des parois, il faut utiliser des maillages très fins près des parois et un raffinement des maillages qui demande beaucoup d'effort de calcul dans la couche limite est nécessaire. De ce fait, le maillage au voisinage des parois doit être resserré, comme illustré dans la Figure III-3(b). Le modèle transition SST choisi dans cette étude implique que la valeur de y^+ pour la première maille adjacente à la paroi doit être de l'ordre de 1 [240]. Pour réaliser cela, la valeur de y de l'épaisseur de la première maille adjacente à la paroi et le nombre de couche de maille dans la couche limite ont été fixés à 9×10^{-5} m et 15, respectivement. De plus, pour éviter les erreurs numériques, il est conseillé de respecter quelques règles de construction de maillage, comme le rapport de la taille des mailles adjacentes compris entre 0,7 et 1,3. Dans cette étude, ce rapport a été choisi à 1,2 par défaut.

V.4. Comparaison des modèles

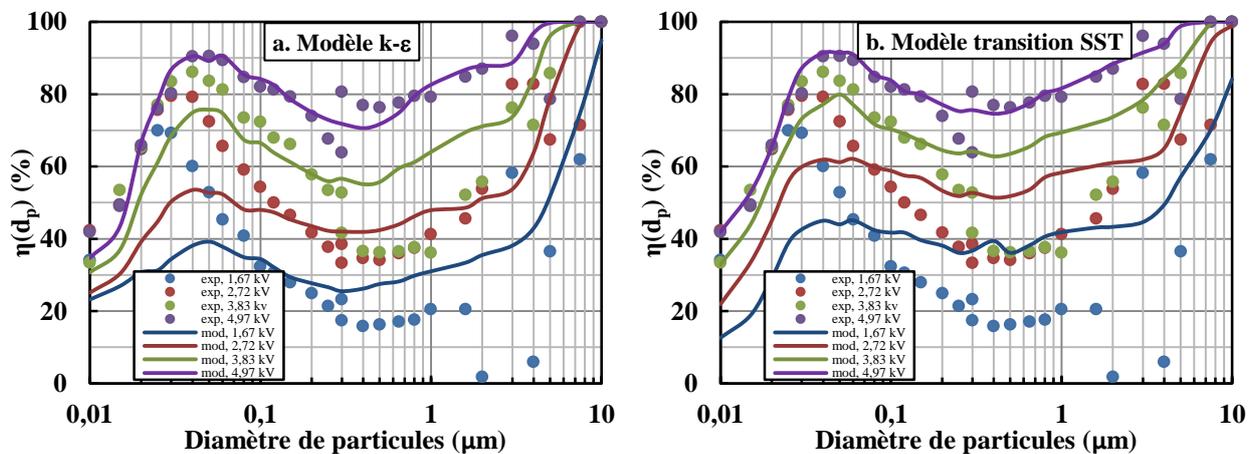


Figure V-2 : Modélisation de l'efficacité fractionnelle à l'aide du modèle de turbulence (a) k-ε et (b) transition SST (TIP4 pour 4 tensions de collecte).

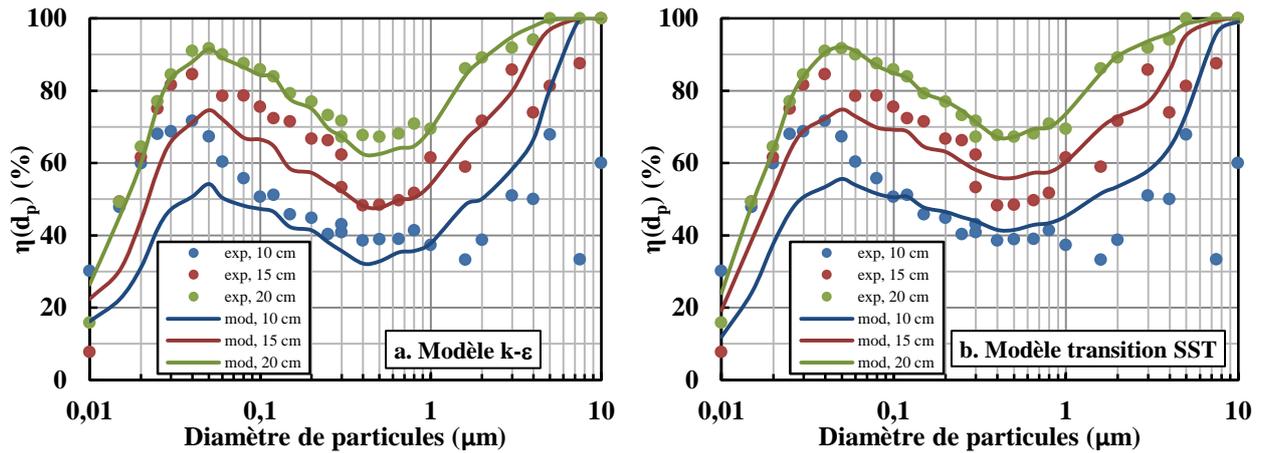


Figure V-3 : Modélisation de l'efficacité fractionnelle à l'aide du modèle de turbulence (a) k-ε et (b) transition SST (**TIP4** pour 3 longueurs de collecteur).

Etant donné le régime de nos écoulements, nous avons choisi à priori le modèle de turbulence transition SST qui est plus précis dans une grande gamme d'écoulements turbulents. Cependant, le résultat de la modélisation n'étant pas satisfaisant, le modèle de turbulence k-ε a été testé. Rappelons que ce modèle est valable pour des écoulements totalement turbulents.

Les deux modèles de turbulence sont comparés à partir de deux essais : le premier consiste à augmenter la tension du collecteur (Figure V-2) et le deuxième à allonger le collecteur (Figure V-3). Si la différence n'est pas flagrante pour le deuxième cas (allongement du collecteur), l'essai à tension variable démontre que le modèle de turbulence k-ε permet de mieux rendre compte de nos résultats expérimentaux.

Annexe VI – Méthode de mesure de l'intensité sur les aiguilles

VI.1. Matériaux et méthodes

– **Connexion a :**

La mesure de la tension est réalisée aux bornes d'une résistance du circuit de l'ioniseur. 5 résistances (de 100 MΩ) en série sont connectées en parallèle avec la dernière résistance ($R_0 = 4,7 \text{ M}\Omega$) de l'appareil, qui est juste en amont du point de séparation des circuits d'aiguilles émettrices. La mesure de la tension est réalisée aux bornes de chaque résistance de 100 MΩ pour ne pas dépasser la tension maximale d'utilisation du multimètre (700 V). La somme de toutes les tensions aux bornes de chaque résistance de 100 MΩ permet d'obtenir la tension appliquée sur R_0 . Connaissant la tension aux bornes de cette résistance R_0 , nous en déduisant le courant qui la traverse.

– **Connexion b :**

Nous remplaçons la résistance de l'air par une série de résistance. 10 résistances (de 100 MΩ) en série sont placées entre le point de séparation des aiguilles émettrices et la masse. Cette série de résistance permet de modéliser le circuit emprunté par le courant à travers l'air en court-circuitant celui-ci. Le problème de cette mesure est que nous avons une influence directe sur le circuit et donc nous modifions le courant appelé en fonction de la série de résistances utilisées. En passant de 10 résistances série (soit 1 GΩ) à 2 résistances série (soit 200 mΩ), nous avons pu remarquer que le courant passait de 0,35 à 2,3 μA avec des tensions respectives allant de 350 à 465 V.

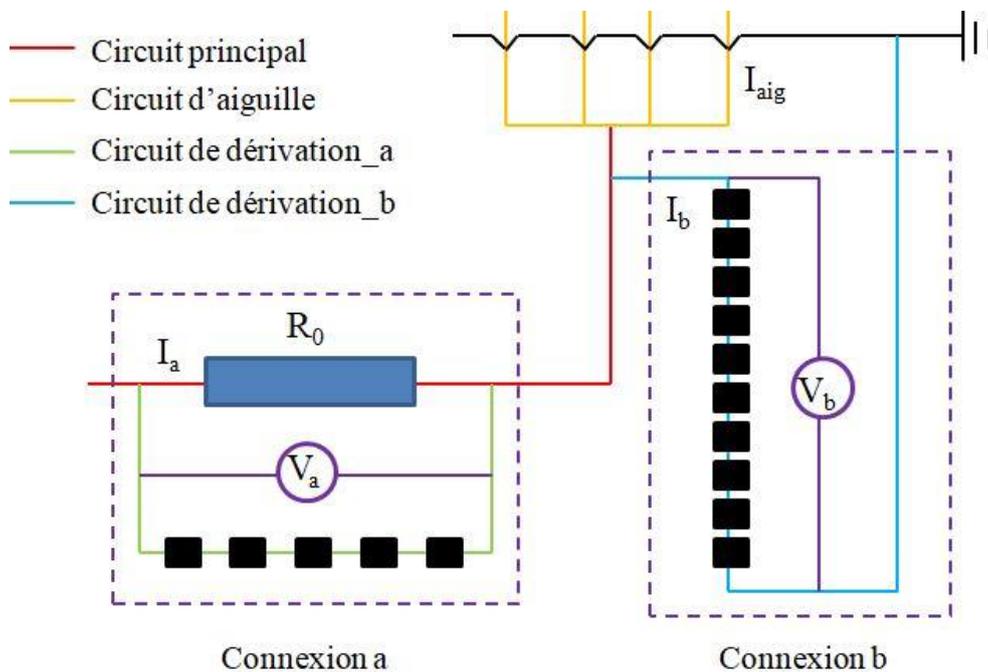


Figure VI-1 : Schéma représentatif des connexions dans le TIP4,

VI.2. Résultats

La grandeur de la dernière résistance de l'appareil R_0 est $4,7 \text{ M}\Omega$ et celles des résistances extérieures sont illustrées dans le tableau ci-dessous ($\text{M}\Omega$) :

R_1	R_2	R_3	R_4	R_5	R_6	R_7	R_8	R_9	R_{10}
102	108	104	107	108	108	105	97	108	92

– **Connexion a :**

La somme des tensions mesurées V_a pour les 5 résistances est environ 1,5 V. L'intensité du courant I_a passant dans le circuit principal :

$$I_a = \frac{V_a}{R_0} = \frac{1,5}{4,7 \cdot 10^6} = 0,32 \mu\text{A}$$

– **Connexion b :**

La somme des tensions mesurées V_b pour les 10 résistances est environ 350 V. L'intensité du courant I_b passant dans le circuit de dérivation :

$$I_b = \frac{V_b}{\sum R_{1-10}} = \frac{350}{1039 \cdot 10^6} = 0,34 \mu\text{A}$$

– **Intensité du courant aux aiguilles**

Les deux méthodes de mesures nous ont permis d'obtenir des courants du même ordre de grandeur. Avec la seconde mesure nous pouvons même en déduire que la « résistance » équivalente de l'air se rapproche de $1 \text{ G}\Omega$ dans la configuration de l'ioniseur puisque c'est pour cette valeur que l'ajout de notre circuit perturbe le moins la mesure effectuée.

En supposant que le courant du circuit principal est dispersé identiquement dans les circuits des quatre aiguilles émettrices, l'intensité du courant de chaque aiguille I_{aig} est :

$$I_{\text{aig}} = \frac{I_b}{4} = \frac{0,34 \cdot 10^{-6}}{4} = 0,085 \mu\text{A}$$

Résumé

La qualité de l'air intérieur est devenue une préoccupation de santé publique du fait notamment de l'augmentation du temps passé dans les environnements intérieurs et les espaces clos. L'objectif de ce travail est de développer des procédés mettant en œuvre la décharge couronne afin de traiter les polluants gazeux chimiques et particulaires dans l'air intérieur.

Le premier volet du travail concerne la dégradation des polluants gazeux chimiques présents en très faibles concentrations dans l'air intérieur. Le couplage d'une décharge couronne et d'un catalyseur est mis en œuvre pour dégrader du toluène dans des conditions représentatives de l'air intérieur. Cette étude démontre la très bonne efficacité de la décharge couronne vis-à-vis du toluène avec de faibles densités d'énergie. Elle identifie les conditions opératoires optimales et propose des mécanismes réactionnels suite à l'identification des principaux produits de réaction. Cependant, le plasma génère des espèces indésirables comme l'ozone et les oxydes d'azote qui doivent impérativement être détruits. Nous avons choisi d'adjoindre à la décharge couronne un catalyseur à base d'oxydes de métaux de transition (MnO_x/Al_2O_3). Différents catalyseurs sont synthétisés puis modifiés par greffage d'agents modifiants. Leur efficacité vis-à-vis de l'ozone et des NO_x est quantifiée en présence de différents teneurs en vapeur d'eau.

Le deuxième volet concerne la collecte des particules par filtration électrostatique. Trois procédés sont étudiés ; ils associent un étage d'ionisation et un étage de collecte. L'ionisation est assurée soit par un électrofiltre fil-plaque soit par des aiguilles portées à un potentiel de quelques kilovolts. L'efficacité de collecte est mesurée dans la gamme de 10 nm à 20 μm en fonction de différents paramètres opératoires (tension, polarité, vitesse, paramètres géométriques, concentration en particules, humidité, etc.). Les aiguilles ont une efficacité légèrement inférieure à celle de l'électrofiltre mais présentent une très faible production de l'ozone et une consommation énergétique moindre. L'étude paramétrique permet de dimensionner, d'optimiser la géométrie du procédé et de définir les meilleures conditions de fonctionnement.

Mots clés : Qualité de l'Air intérieur, Décharge Couronne, Catalyse Hétérogène, Composés Organiques Volatils, Particules Fines.

Experimental Study of the Corona Discharge for Indoor Air Treatment: VOC and Particles

Abstract

Indoor air quality has become a public health issue because of the increased time spent in indoor environments and confined spaces. The goal of this work is to develop processes using corona discharge to treat chemical gaseous and particulate pollutants in indoor air.

The first part of the work concerns the degradation of chemical gaseous pollutants present in very low concentrations in indoor air. The coupling of a corona discharge and a catalyst is implemented to degrade toluene under conditions representative of the indoor air. Tests were carried out under a range of operating and environmental conditions. This study demonstrates the very good efficiency of the corona discharge for toluene with very low specific density. Optimal operating conditions are identified and reaction mechanisms are proposed following the identification of the main reaction products. However, the generations of by-products, ozone and NO_x , which can be hazardous compounds, have to be taken into account. The combination of corona discharge with catalysis seems as a promising way to ensure the suitability and the safety of non-thermal plasma as an indoor air cleaner. Different catalysts based on transition metal oxides (MnO_x/Al_2O_3) are synthesized and then modified by grafting modifying agents. Their efficiency for ozone and NO_x elimination is quantified in the presence of different water vapor contents.

The second part concerns the particle collection by electrostatic precipitation. Three processes are studied; they combine an ionization stage and a collection stage. The ionization is ensured either by a wire-plate electrostatic precipitator (ESP) or by needles brought to a potential of a few kilovolts. The collection efficiency is measured in the range of 10 nm to 20 μm according to different operating parameters (voltage, polarity, velocity, geometrical parameters, particle concentration, humidity, etc.). The needles have a slightly lower efficiency than the ESP but present a very low production of ozone and a lower energy consumption. The parametric study makes it possible to dimension, to optimize the geometry of the process and to define the best operating conditions.

Key words: Indoor Air Quality, Corona Discharge, Heterogeneous Catalysis, Volatile Organic Compounds, Fine Particles.