



**HAL**  
open science

# Procédé de séparation membranaire et procédé d'oxydation : une association pertinente pour le traitement des COV dans l'atmosphère de travail

Perla Trad

## ► To cite this version:

Perla Trad. Procédé de séparation membranaire et procédé d'oxydation : une association pertinente pour le traitement des COV dans l'atmosphère de travail. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASP195 . tel-04412865

**HAL Id: tel-04412865**

**<https://theses.hal.science/tel-04412865>**

Submitted on 23 Jan 2024

**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.

Procédé de séparation  
membranaire et procédé  
d'oxydation : une association  
pertinente pour le traitement des  
COV dans l'atmosphère de travail  
*Membrane separation process and oxidation process :  
a relevant combination for the treatment of VOCs in  
the working atmosphere*

**Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay**

École doctorale n° 572 Ondes et Matière (EDOM)  
Spécialité de doctorat : Physique  
Graduate School : Physique. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée au **Laboratoire de physique des gaz et des plasmas** (Université Paris-Saclay, CNRS), sous la direction de **Nicole BLIN-SIMIAND**, Chargée de Recherche (HdR), et le co-encadrement d'**Eric FAVRE**, Professeur

**Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 13 décembre 2023, par**

**Perla TRAD**

**Composition du jury**

Membres du jury avec voix délibérative

**Emmanuel ODIC**  
Professeur, Centrale Supélec, Université Paris-Saclay  
**Laurent FULCHERI**  
Directeur de recherche, MINES ParisTech, PSL  
**Khaled HASSOUNI**  
Professeur, LSPM, Université Paris-Nord  
**Fabien GERARDIN**  
Chargé de recherche, INRS (Lorraine)

Président  
Rapporteur & Examineur  
Rapporteur & Examineur  
Examineur

**Titre :** Procédé de séparation membranaire et procédé d'oxydation : une association pertinente pour le traitement des COV dans l'atmosphère de travail

**Mots clés :** Plasma froid filamentaire, dépollution, cinétique hors ETL, COV, DBD, techniques de séparation membranaire

**Résumé :** L'objectif de cette thèse est d'évaluer la pertinence de l'association d'un procédé d'oxydation avancé par plasma non thermique et d'une technique séparative telle que la perméation gazeuse pour le traitement d'effluents contenant des COV. Ce sujet est adossé à un contrat de collaboration de recherche entre trois laboratoires : le Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (LPGP), UMR 8578 du CNRS - Université Paris-Saclay, le Laboratoire de Réactions et Génie des Procédés (LRGP) UMR 7274 du CNRS - Université de Lorraine et le Laboratoire PROCédés et Epuraton des Polluants (PROCEP) de l'INRS. Dans un premier temps, une étude est effectuée sur le traitement par plasma de plusieurs COV avant de passer à la phase d'étude du procédé de couplage dans son ensemble. L'étude se décline sous la forme d'une approche expérimentale conséquente. Les molécules étudiées sont le n-hexane, le formaldéhyde, et le dichlorométhane. L'étude de la décomposition de COV par plasma froid est réalisée au LPGP alors que l'étude du procédé de séparation des COV est conduite au PROCEP avec le soutien du LRGP. Les capacités d'un plasma froid à dégrader ces molécules est examinée pour des valeurs de paramètres (débit de gaz, concentration de polluants) rencontrées dans des réacteurs d'extraction de COV par membranes. Une atten-

tion particulière est portée sur les points suivants : stabilité de fonctionnement d'une décharge à barrière diélectrique pour un faible flux, effet d'une forte concentration sur la stabilité et le dépôt d'énergie dans le plasma, rôle de la forme temporelle de l'impulsion de tension appliquée à la structure de décharge, géométrie de cette structure (réacteur packed-bed ou décharge à barrière diélectrique). Les sous-produits de dégradation de ces molécules sont caractérisés et quantifiés le plus finement possible à l'aide de différents diagnostics, en particulier un spectromètre de masse haute résolution de type PTR FT-ICR (Proton Transfer Reaction associated with Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance). Cette technologie permet de réaliser la détection à haute résolution et la quantification de traces. D'autres diagnostics chimiques comme la chromatographie avec un détecteur TCD ou MS et des détecteurs spécifiques pour l'ozone et le CO<sub>2</sub> sont utilisés. Dans une dernière étape, le couplage séparation membranaire - procédé plasma est effectué dans le cas du n-hexane pour évaluer la capacité d'un ensemble composé d'un module de séparation et d'un module plasma à traiter un effluent gazeux représentatif de l'application en termes de composition et de concentration en COV.

**Title :** Membrane separation process and oxidation process : a relevant combination for the treatment of VOCs in the working atmosphere

**Keywords :** Filamentary cold plasma, pollution control, plasma kinetics, VOC, DBD, membrane separation techniques

**Abstract :** This thesis aims to assess the relevance of combining an advanced oxidation process using non-thermal plasma with a separative technique such as gas permeation for treating effluents containing VOCs. This subject is supported by a research collaboration contract (November 2018 - October 2022) between three laboratories : the Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (LPGP), UMR 8578 of the CNRS - Université Paris-Saclay, the Laboratoire de Réactions et Génie des Procédés (LRGP) UMR 7274 of the CNRS - Université de Lorraine and the Laboratoire PROCédés et Epuration des Polluants (PROCEP) of the INRS. Initially, a study will be carried out on the treatment of several VOCs by plasma before moving on to the study phase of the coupling process as a whole. The study takes the form of an extensive experimental approach. The molecules studied are n-hexane, formaldehyde and dichloromethane. The study of the decomposition of VOCs using cold plasma is being carried out at the LPGP, while the study of the VOC separation process is being carried out at PROCEP with the support of the LRGP. The ability of cold plasma to degrade these molecules is examined for parameter values (gas flow rate, pollutant concentration) encountered in VOC extraction reactors

using membranes. Particular attention is paid to the following points : the operating stability of a dielectric barrier discharge at low flux, the effect of high concentration on stability and energy deposition in the plasma, the role of the temporal shape of the voltage pulse applied to the discharge structure, the geometry of this structure (packed-bed reactor or dielectric barrier discharge). The degradation by-products of these molecules are characterized and quantified in as much detail as possible using various diagnostics, in particular a high-resolution mass spectrometer of the PTR FT-ICR (Proton Transfer Reaction associated with Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance) type. This technology enables high-resolution detection and quantification of traces. Other chemical diagnostics such as chromatography with a TCD or MS detector and specific detectors for ozone and CO<sub>2</sub> are used. In the final stage, the coupling of membrane separation and plasma process is carried out in the case of n-hexane to evaluate the capacity of an assembly composed of a separation module and a plasma module to treat a gaseous effluent representative of the application in terms of composition and VOC concentration.

## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'ensemble des membres du jury de thèse pour leurs remarques pertinentes et les échanges scientifiques le jour de ma soutenance. Merci à Emmanuel Odic de d'avoir présidé le jury, à Laurent Fulcheri et Khaled Hassouni pour avoir rapporté mon travail de thèse, et à Fabien Gerardin de l'avoir évalué, et de m'avoir accompagnée et encadrée pendant les dernières années de cette thèse.

Je tiens à remercier Nicole Blin-Simiand pour sa patience, ses conseils, et les opportunités qu'elle m'a offertes. Je remercie aussi Eric Favre pour son encadrement et ses encouragements pendant cette dernière année.

Je remercie également l'ensemble de l'équipe DIREBIO : Stéphane, Lionel, Gérard, João, Abd-Almalik, et Pierre et le personnel du LPGP.

Un merci spécial à Pascal, son aide précieuse et ses connaissances m'ont permis de dépasser les difficultés que j'ai pu rencontrer pendant ces années.

Je remercie l'ensemble de l'équipe ICP : Joel, Helene, Essyllt, en particulier Michel pour avoir consacré une partie de son temps pour m'aider à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont également aux membres du laboratoire PROCEP, Camila, Fatima, Mathieu, Audrey, Dennis, Frédérique, Armelle, Florian, Maxime, Stéphanie, Stéphanie, Marie, Hubert et Sandrine, et du laboratoire ASTEC, Naresh, Morgane (meilleure collègue de bureau), Karine, et Bruno. Je remercie en particulier Julien, pour toutes les techniques qu'il m'a apprises dans le cadre de mon travail à Nancy.

Un grand merci à mes parents, ainsi qu'à ma soeur kiki, à mon frère jouna, et mes cousins et cousines, particulièrement Rim, Chadi, Anthony, David, présents en Europe, qui ont pu m'entourer de leur chaleur familiale.

Un immense merci à Khalo Samir, mon point de référence, mon tonton préféré, pour tout ce qu'il a fait pour moi depuis mon arrivée en France, ainsi qu'à Florence.

A mes amis, qui m'ont apporté beaucoup de bonheur pendant ces années difficiles, merci à Yorgo, Asia, Ghizou, Blanche (CBF), et tous mes autres amis.

Je n'oublierai jamais Cécile et Jeanne pour leur soutien lorsque j'en avais besoin.

Et pour Max, merci d'avoir été à mes côtés pendant toute cette aventure, et merci pour l'amour que tu m'apportes.

A moi même, pour toutes les fois où j'ai douté de mes capacités et où j'ai pensé ne pas y arriver, j'ai réussi!

# Table des matières

|  |           |
|--|-----------|
| Table des matières . . . . .   | 7         |
| Table des figures . . . . .  | 12        |
| Liste des tableaux . . . . .   | 13        |
| <b>1 Introduction générale</b>   | <b>15</b> |
| <b>2 État de l'art</b>   | <b>21</b> |
| 2.1 Pollution intérieure et COV . . . . .  | 21        |
| 2.1.1 Composés organiques volatils . . . . .   | 22        |
| 2.1.2 Sources et impacts . . . . .   | 23        |
| 2.1.3 Les COV modèles : n-hexane, formaldéhyde et dichlorométhane . . . . .                        | 25        |
| 2.1.4 Méthodes de traitement classiques des COV . . . . .  | 29        |
| 2.2 Plasmas non-thermiques . . . . .   | 33        |
| 2.2.1 Définition et création d'un plasma froid . . . . .   | 34        |
| 2.2.2 Mécanisme haute pression . . . . .   | 36        |
| 2.2.3 Décharges électriques . . . . .  | 41        |
| 2.2.4 Réactivité d'un plasma non-thermique . . . . .   | 43        |
| 2.2.5 Applications des plasmas non-thermiques haute pressions pour le traitement des COV . . . . . | 51        |
| 2.3 Techniques de séparation membranaires . . . . .  | 53        |
| 2.3.1 Définition . . . . .   | 53        |
| 2.3.2 Différents types de membranes . . . . .  | 54        |
| 2.3.3 Théorie du transport membranaire . . . . .   | 56        |
| 2.3.4 Modèle de résistances en série et couches limites . . . . .                                  | 63        |
| 2.3.5 Applications pour la séparation des gaz . . . . .  | 65        |
| 2.3.6 Couplage des techniques de séparation membranaires à des procédés d'oxydation                | 67        |
| <b>3 Matériel et méthodes</b>  | <b>71</b> |
| 3.1 Dispositif expérimental pour l'étude de dégradation des COV . . . . .                          | 71        |
| 3.2 Système de génération des COV . . . . .  | 72        |
| 3.3 Réacteurs . . . . .  | 73        |
| 3.4 Alimentations électriques . . . . .  | 75        |
| 3.5 Caractérisation électrique de la décharge . . . . .  | 80        |
| 3.6 Chromatographie en phase gazeuse . . . . .   | 84        |
| 3.7 Détecteurs de CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O et de O <sub>3</sub> . . . . .                | 85        |
| 3.8 Spectromètre de masse BTrap . . . . .  | 86        |
| 3.8.1 Spectrométrie de masse FT-ICR . . . . .  | 86        |
| 3.8.2 Description de l'instrument . . . . .  | 90        |
| 3.8.3 Performances . . . . .   | 92        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 3.8.4    | Ionisation chimique . . . . .  | 93         |
| 3.8.5    | Séquence expérimentale pour une analyse de BTrap . . . . .   | 97         |
| 3.8.6    | Quantification des ions . . . . .  | 98         |
| 3.8.7    | Mesure du n-hexane avec le BTrap . . . . .   | 101        |
| 3.9      | Le dispositif expérimental de couplage . . . . .   | 103        |
| 3.10     | Protocoles expérimentaux . . . . .   | 108        |
| 3.10.1   | Protocole expérimental pour le traitement des COV par DBD . . . . .                                | 108        |
| 3.10.2   | Protocole expérimental pour le traitement du n-hexane par réacteur Packed-Bed . . . . .            | 112        |
| 3.10.3   | Protocole expérimental pour le couplage d'un module membranaire à un réacteur Packed-Bed . . . . . | 113        |
| <b>4</b> | <b>Élimination des COV par plasma non-thermique</b>  | <b>115</b> |
| 4.1      | Réactivité dans les mélanges de gaz atmosphériques . . . . .                                       | 115        |
| 4.1.1    | Production d'ozone . . . . .   | 115        |
| 4.1.2    | Initiation de l'oxydation . . . . .  | 123        |
| 4.2      | Traitement du n-hexane par une DBD . . . . .   | 126        |
| 4.2.1    | Influence de la forme de l'impulsion de tension . . . . .  | 126        |
| 4.2.2    | Effet de la concentration initiale et du temps de passage . . . . .                                | 128        |
| 4.2.3    | Influence de la composition du gaz . . . . .   | 132        |
| 4.3      | Traitement du n-hexane par un réacteur Packed-Bed . . . . .  | 133        |
| 4.4      | Traitement du formaldéhyde par une DBD . . . . .   | 134        |
| 4.5      | Traitement du dichlorométhane par une DBD . . . . .  | 136        |
| 4.6      | Discussions . . . . .  | 140        |
| 4.6.1    | Intérêt des mesures d'ozone . . . . .  | 140        |
| 4.6.2    | Le temps de croissance du signal de tension . . . . .  | 141        |
| 4.6.3    | La concentration initiale du polluant . . . . .  | 142        |
| 4.6.4    | Le temps de séjour du n-hexane dans le réacteur . . . . .  | 143        |
| 4.6.5    | Comparaison des réactivités des COV dans le plasma . . . . .                                       | 145        |
| 4.6.6    | Le réacteur PB pour le traitement du n-hexane . . . . .  | 148        |
| 4.7      | Conclusions . . . . .  | 149        |
| <b>5</b> | <b>Génération de sous-produits et mécanisme de formation proposé</b>                               | <b>151</b> |
| 5.1      | Sous-produits issus de la dégradation du n-hexane . . . . .  | 151        |
| 5.1.1    | Sous-produits issus de l'oxydation . . . . .   | 152        |
| 5.1.2    | Sous-produits issus de la dissociation du n-hexane . . . . .                                       | 157        |
| 5.1.3    | Bilan de carbone . . . . .   | 160        |
| 5.1.4    | Comparaison de la génération de sous-produits par DBD et par PB . . . . .                          | 162        |
| 5.2      | Proposition d'un mécanisme de dégradation du n-hexane . . . . .                                    | 165        |
| 5.3      | Discussions . . . . .  | 176        |
| 5.3.1    | Nature des sous-produits . . . . .   | 176        |
| 5.3.2    | Sous-produits issus de la dissociation . . . . .   | 177        |
| 5.3.3    | Sous-produits générés dans le réacteur Packed-Bed . . . . .  | 178        |
| 5.3.4    | Bilan de carbone . . . . .   | 179        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 5.3.5    | Mécanisme réactionnel . . . . .  | 179        |
| 5.3.6    | Sous-produits issus du formaldéhyde et du dichlorométhane . . . . .  | 180        |
| 5.4      | Conclusions . . . . .  | 181        |
| <b>6</b> | <b>Couplage d'un procédé de séparation membranaire à un plasma non-thermique</b>                               | <b>183</b> |
| 6.1      | Influence des plasmas sur les membranes . . . . .  | 183        |
| 6.2      | Influence de l'ozone sur les membranes . . . . .   | 187        |
| 6.3      | Couplage d'un module membranaire à un plasma Packed-Bed : comparaison au couplage à la photocatalyse . . . . . | 191        |
| <b>7</b> | <b>Conclusions et perspectives</b>   | <b>197</b> |
| 7.1      | Conclusion générale . . . . .  | 197        |
| 7.2      | Perspectives . . . . .   | 201        |





## Table des figures

|      |   |    |
|------|---|----|
| 2.1  | Structure chimique du n-hexane ( $C_6H_{14}$ ), du formaldéhyde ( $CH_2O$ ) et du dichlorométhane ( $CH_2Cl_2$ ) . . . . .  | 25 |
| 2.2  | Résumé schématique des méthodes de traitement des COV . . . . .   | 29 |
| 2.3  | Tensions de claquage $V_c$ dans différents gaz en fonction de $P \cdot d$ [90] . . . . .  | 36 |
| 2.4  | Propagation d'un streamer positif et d'un streamer négatif. . . . .   | 40 |
| 2.5  | Schéma d'un réacteur Packed-Bed : (a) alimentation électrique (b) billes (c) Barrière diélectrique (d) Électrode haute tension et (e) Masse. [99] . . . . .   | 43 |
| 2.6  | Processus dans une décharge électrique (d'après [96]) . . . . .   | 44 |
| 2.7  | Dissipation de la puissance électrique dans une décharge d'air synthétique sec, montrant le pourcentage de la puissance d'entrée consommée dans les processus d'impact électronique [105] . . . . .   | 48 |
| 2.8  | Membrane composite constituée d'un polymère et de son support . . . . .   | 55 |
| 2.9  | Variation du potentiel chimique, de la pression et de l'activité dans le module membranaire. . . . .  | 57 |
| 2.10 | Représentation de la couche limite et du gradient de concentration au niveau de la surface de la membrane. . . . .  | 64 |
| 2.11 | Fonctionnement du module en mode parfaitement agité (RPA) au rétentat et au perméat (a) et en mode contre-courant au rétentat et au perméat (b) . . . . .   | 68 |
| 3.1  | Schéma du dispositif expérimental. . . . .  | 72 |
| 3.2  | Schéma d'une DBD. . . . .   | 74 |
| 3.3  | Schéma d'un réacteur Packed-Bed rempli de billes d'alumine. . . . .   | 74 |
| 3.4  | Impulsions de tension générées par $A_1$ (en noir) et $A_2$ (en rouge). . . . .   | 76 |
| 3.5  | Comparaison des impulsions de tension et de courant dans l'air avec 25 ppm de n-hexane pour une tension appliquée de 24 kV une $SED = 228$ J/L pour $A_1$ et pour une tension appliquée de 17,8 kV une $SED = 330$ J/L pour $A_2$ à un débit de 0,5 L/min et une fréquence de répétition de 500 Hz. . . . . | 77 |
| 3.6  | Schéma simplifié du générateur d'impulsion. . . . .   | 78 |
| 3.7  | Schéma des étapes nécessaires pour obtenir une impulsion de tension avec les signaux de commande correspondants. . . . .  | 79 |
| 3.8  | Schéma des signaux de commande des deux étages. . . . .   | 80 |
| 3.9  | Mesure des impulsions de tension et de courant pour un plasma d'air contenant 100 ppm de n-hexane à 0,5 L/min pour une fréquence de répétition de 500 Hz et une tension appliquée de 23 kV (en gris), et une $SED$ de 225 J/L. . . . .  | 81 |
| 3.10 | Mesure d'énergie effectuée par l'oscilloscope dans l'air avec 100 ppm de n-hexane dans les mêmes conditions expérimentales que pour la figure 3.9 (débit égal à 0,5 L/min, une fréquence de répétition de 500 Hz, une tension appliquée de 23 kV et une $SED$ de 225 J/L). . . . .                          | 82 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 3.11 | Mesures de courant capacitif et d'énergie dans l'air pour une tension appliquée de 15 kV et pour une fréquence de 500 Hz et pour un débit de 0,5 L/min. . . . .  | 83  |
| 3.12 | Stabilisation de la décharge en présence de 100 ppm de n-hexane dans les mêmes conditions expérimentales que pour la figure 3.9 (500 Hz, 0,5 L/min, 23 kV, 225 J/L). . . . .   | 83  |
| 3.13 | Exemple d'une cellule de mesure. . . . .   | 87  |
| 3.14 | Aimant utilisé dans le BTrap. . . . .  | 90  |
| 3.15 | Cellule de mesure utilisée dans le BTrap. . . . .  | 91  |
| 3.16 | Affinités protoniques (kJ/mol) de différentes molécules comparées à celle de la molécule H <sub>2</sub> O. . . . .   | 95  |
| 3.17 | Energies d'ionisation (eV) de différentes molécules comparées à celle de la molécule O <sub>2</sub> . . . . .  | 96  |
| 3.18 | Exemple d'une séquence opératoire du BTrap. . . . .  | 98  |
| 3.19 | Intégration de $P * t$ . . . . .   | 101 |
| 3.20 | Intensité des ions qui proviennent de la fragmentation du n-hexane par réaction avec O <sub>2</sub> <sup>+</sup> en fonction de la concentration de n-hexane. . . . .  | 102 |
| 3.21 | Identification des sous-produits issus de la réaction de O <sub>2</sub> <sup>+</sup> avec 100 ppm de n-hexane en fonction de la concentration initiale de n-hexane. . . . .  | 103 |
| 3.22 | Schéma du banc Prouvé pour la génération de mélanges de gaz . . . . .  | 104 |
| 3.23 | Schéma du dispositif expérimental de couplage module membranaire - plasma externe en flux piston-piston en contre-courant . . . . .  | 104 |
| 3.24 | Photo du réacteur flux piston utilisé . . . . .  | 105 |
| 3.25 | Structure chimique du PDMS. . . . .  | 106 |
| 3.26 | Schéma du dispositif expérimental de couplage module membranaire - photocatalyse externe . . . . .   | 107 |
| 3.27 | Étapes allant de 1 à $n$ à suivre dans le protocole expérimental . . . . .   | 110 |
| 4.1  | Production d'ozone dans l'air en fonction de la SED (a) et de la tension appliquée (b) dans une DBD pour une fréquence de répétition de 500 Hz et des débits de 0.5 L/min (noir) et 1 L/min (rouge). . . . .                                       | 117 |
| 4.2  | Influence de la concentration initiale d'oxygène de 2% (bleu), 10% (rouge) et 20% (noir) sur la production d'ozone dans une DBD en fonction de la tension appliquée pour une fréquence de répétition de 500 Hz et un débit de 0,5 L/min . . . . .  | 119 |
| 4.3  | Mesure d'ozone dans l'air en fonction de la tension appliquée (kV) pour le réacteur Packed-Bed et la DBD pour une fréquence de répétition 500 Hz . . . . .   | 120 |
| 4.4  | Mesure d'ozone en fonction de la durée de fonctionnement de la décharge pour une fréquence de répétition de a) 500 Hz et b) 1500 Hz dans une DBD un débit de 0.5 L/min et une tension appliquée égale à 25,5 kV et 23,6 kV respectivement. . . . . | 121 |
| 4.5  | Mesure d'ozone en sortie du réacteur dans l'air contenant 50 ppm de formaldéhyde pour 29,5 kV à 1 L/min et 500 Hz . . . . .  | 123 |
| 4.6  | Mesure d'ozone en sortie du réacteur dans l'air et dans 100 ppm de n-hexane pour 23,5 kV à 0,5 L/min et 500 Hz . . . . .   | 124 |
| 4.7  | L'élimination du n-hexane en fonction de la densité d'énergie pour A <sub>1</sub> (noir) et A <sub>2</sub> (rouge) pour 0,5 L/min, 500 Hz . . . . .  | 127 |

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 4.8  | Mesures d'ozone pour 25 ppm de n-hexane en fonction de la densité d'énergie pour A <sub>1</sub> (noir) et A <sub>2</sub> (rouge) pour 0,5 L/min, 500 Hz . . . . .   | 127 |
| 4.9  | Comparaison de l'élimination du n-hexane à 50 ppm en fonction de la SED pour 500 Hz dans 0,5 L/min d'air (noir) et dans 1 L/min d'air (rouge) . . . . .   | 130 |
| 4.10 | Élimination du n-hexane dans l'air en fonction de la SED pour 500 Hz . . . . .  | 130 |
| 4.11 | Efficacité de traitement du n-hexane [5-200] ppm à 500 Hz dans 0.5 L/min d'air, pour une tension appliquée de 24 kV et une <i>SED</i> de 225 J/L. . . . .   | 131 |
| 4.12 | Élimination du n-hexane à 55 ppm en fonction de la SED pour 500 Hz et dans 0.5 L/min d'azote . . . . .  | 132 |
| 4.13 | Élimination du n-hexane en fonction de la SED pour le réacteur PB (rouge) et la DBD (noir) pour des concentrations initiales très proches, 95 ppm dans la DBD et 105 ppm dans le réacteur Packed-Bed pour un débit de 0,5 L/min et une fréquence de répétition de 500 Hz . . . . .  | 133 |
| 4.14 | Élimination du n-hexane en fonction de la SED dans le réacteur PB pour un débit de 1 L/min (rouge) et un débit de 0,5 L/min (noir) pour 105 ppm de n-hexane à 500 Hz . . .  | 134 |
| 4.15 | Élimination du formaldéhyde et du n-hexane en fonction de la SED dans une DBD dans l'air pour un débit de 1 L/min et une fréquence de répétition égale à 500 Hz pour deux concentrations initiales très proches 55 ppm de formaldéhyde (rouge) et 45 ppm de n-hexane (noir) . . . . .   | 136 |
| 4.16 | Élimination du formaldéhyde et du n-hexane en fonction de la concentration initiale dans une DBD dans l'air pour une SED de 225 J/L et une fréquence de répétition égale à 500 Hz pour deux débits différents 1 L/min pour le formaldéhyde et 0,5 L/min pour le n-hexane . . . . .  | 137 |
| 4.17 | Elimination de 25 ppm de dichlorométhane en fonction de la SED dans une DBD pour deux concentrations d'oxygène différentes 10% (noir) et 2% (rouge) et un débit de 1 L/min et une fréquence de répétition égale à 500 Hz . . . . .  | 138 |
| 4.18 | Elimination du dichlorométhane en fonction de la SED dans une DBD pour une concentration d'oxygène de 2% et un débit de 1 L/min et une fréquence de répétition égale à 500 Hz pour deux concentrations initiales différentes 50 ppm (noir) et 25 ppm (rouge) .  | 139 |
| 5.1  | Mesure de CO <sub>2</sub> (en noir) et CO (en rouge) en fonction de la concentration initiale de n-hexane dans une DBD. . . . .   | 152 |
| 5.2  | Mesure de CO <sub>2</sub> et de CO (points noirs) et du carbone éliminé (ligne grise) générés par le traitement de 50 ppm de n-hexane en fonction de l'efficacité de traitement dans une DBD dans l'air (tension appliquée de 24 kV, un débit de 0,5 L/min, <i>SED</i> de 225 J/L et une fréquence de répétition égale à 500 Hz). . . . . | 154 |
| 5.3  | Mesure de H <sub>2</sub> O en fonction de la concentration initiale de n-hexane dans une DBD pour les mêmes conditions expérimentales que la figure 4.11 (tension appliquée de 24 kV, un débit de 0,5 L/min, <i>SED</i> de 225 J/L et une fréquence de répétition égale à 500 Hz). . . .  | 155 |
| 5.4  | Spectre de masse des sous-produits pour 50 ppm de n-hexane traités par une DBD dans l'air (0,5 L/min, 500 Hz, 24 kV, 225 J/L) obtenu par ionisation chimique à partir de l'ion précurseur H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> . . . . .   | 156 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 5.5  | Concentrations des sous-produits en fonction de la concentration initiale de n-hexane (tension appliquée : 24 kV, débit : 0,5 L/min, <i>SED</i> : 225 J/L et fréquence de répétition : 500 Hz).                      | 158 |
| 5.6  | Spectre de masse des sous-produits pour 50 ppm de n-hexane (0,5 L/min, 500 Hz, 18 kV, 225 J/L) obtenu par ionisation chimique à partir de l'ion H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>  | 159 |
| 5.7  | Agrandissement du spectre 5.6 entre les masses 50 u. et 90 u.  | 159 |
| 5.8  | Évolution des sous-produits majeurs détectés par BTrap avec une DBD pour 100 ppm de n-hexane (0.5 L/min, 500 Hz, 24 kV, 225 J/L)   | 163 |
| 5.9  | Évolution des sous-produits majeurs détectés par BTrap avec un réacteur Packed-Bed avec des billes en alumine pour 500 ppm de n-hexane (0,5 L/min, 500 Hz, 225 J/L)  | 164 |
| 5.10 | Mécanisme proposé à partir de l'attaque sur le carbone 1   | 172 |
| 5.11 | Mécanisme proposé à partir de l'attaque sur le carbone 2   | 173 |
| 5.12 | Mécanisme proposé à partir de l'attaque sur le carbone 3   | 174 |
| 6.1  | Schématisation du dispositif de couplage d'une membrane à un photocatalyseur   | 184 |
| 6.2  | Schéma de la décharge à barrière diélectrique de surface, composée d'une plaque d'alumine ( $e = 2 \text{ mm}$ , $95.60 \text{ mm}^2$ ) et de 4 tiges de tungstène ( $d = 1 \text{ mm}$ ) séparées chacune de 10 mm. | 185 |
| 6.3  | Jaunissement des surfaces a) de la membrane b) du support de la membrane M <sub>1</sub> PDMS après exposition au plasma  | 186 |
| 6.4  | Exemple de perforation d'une membrane composite dans le cas de la membrane M <sub>2</sub>  | 187 |
| 6.5  | Membrane M <sub>2</sub> après traitement par plasma, avec les trous mis en évidence dans les rectangles rouges.  | 188 |
| 6.6  | Schématisation de la première version du dispositif de couplage en externe   | 188 |
| 6.7  | Schématisation du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'influence de l'ozone sur la membrane   | 189 |
| 6.8  | Schéma du dispositif expérimental de couplage avec tamis-moléculaire   | 191 |
| 6.9  | Rendement d'une membrane PDMS couplée à un réacteur Packed-Bed avec rempli de billes d'alumine (rouge) et de verre (noir) en fonction de la densité d'énergie.   | 192 |
| 6.10 | Rendement d'une membrane PDMS couplée à du TiO <sub>2</sub> avec $m_1 = 420 \text{ mg}$ (noir) et $m_2 = 150 \text{ mg}$ (rouge) en fonction de l'intensité du rayonnement UV  | 194 |

## Liste des tableaux

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 2.1 | Classification des composés organiques volatils en fonction de leur température d'ébullition [15]. . . . .   | 23  |
| 2.2 | Répartition des émissions de COV par source en 2009 en France métropolitaine [10] . .  | 24  |
| 2.3 | Émissions anthropiques de COV en France métropolitaine en 2015 par secteur [38]. . .   | 24  |
| 2.4 | Propriétés chimiques du n-hexane (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> ), du formaldéhyde (CH <sub>2</sub> O) et du DCM (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )   | 25  |
| 2.5 | Valeurs limites d'exposition professionnelle au n-hexane, formaldéhyde et DCM dans différents pays (INRS). . . . .   | 28  |
| 2.6 | Énergies des états électroniques des molécules d'oxygène et de l'azote [102-104]. . . . .  | 46  |
| 2.7 | Principales applications industrielles de la séparation des gaz par membrane (d'après [154]) . . . . .   | 65  |
| 3.1 | Caractéristiques des billes utilisées dans les réacteurs PB. . . . .   | 74  |
| 3.2 | Les dimensions des réacteurs utilisés. . . . .   | 75  |
| 4.1 | Mesures d'ozone dans l'air dans une DBD pour une fréquence de répétition de 500 Hz et des débits de 0.5 L/min et 1 L/min. . . . .  | 118 |
| 4.2 | Mesures ozone dans une DBD pour différentes concentrations de O <sub>2</sub> dans l'azote pour une fréquence de 500 Hz et un débit de 0,5 L/mn . . . . .   | 118 |
| 4.3 | Valeurs du $\beta$ en fonction de la concentration initiale. . . . .   | 131 |
| 4.4 | Réactivité du plasma avec les trois composés à 298°K (cm <sup>3</sup> ·molecule <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) . . . . .   | 145 |
| 5.1 | Mesure de H <sub>2</sub> en sortie de la DBD en fonction de la concentration initiale de n-hexane dans l'air pour une <i>SED</i> de 225 J/L, une tension appliquée de 24 kV, une fréquence de répétition de 500 Hz, et pour un flux de 0.5 L/min). . . . .   | 160 |
| 5.2 | Concentrations des sous-produits détectés en fonction de la concentration initiale de n-hexane traité par une DBD dans l'air ( <i>SED</i> 225 J/L, 24 kV, 500 Hz, 0,5 L/min). Les constantes de vitesse sont exprimés en 10 <sup>-9</sup> cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> . . . . . | 161 |
| 6.1 | Rendements obtenus par la membrane en fonction de la concentration d'ozone présent dans le sweep-gaz . . . . .   | 190 |



## 1 - Introduction générale

Les COV, composés organiques volatils, regroupent une multitude de substances organiques qui peuvent être d'origine naturelle ou anthropique. Leur propriété commune est leur grande volatilité. Ces polluants gazeux se répandent facilement dans les atmosphères de travail et contribuent à la pollution de l'air intérieur, dans les maisons, les bureaux, les crèches, les écoles ... Les COV sont utilisés dans de nombreux procédés, essentiellement en tant que solvant, dégraissant, dissolvant, agent de nettoyage, conservateur, agent de synthèse, etc ... On les trouve dans une vingtaine de secteurs d'activité tels que la métallurgie, l'imprimerie, la mécanique, la plasturgie, la construction automobile, l'agroalimentaire, le textile, le bâtiment, la pharmacie, la chimie ... La plupart des COV possèdent une toxicité avérée pour l'homme ce qui implique une classification rigoureuse, intégrant leurs effets néfastes. Par exemple, les COV les plus nocifs, comme le benzène ou le formaldéhyde, sont classés CMR (cancérogène, mutagène et reprotoxique) et font l'objet d'une réglementation renforcée, notamment dans le cadre d'une exposition professionnelle.

Si la réduction d'émission des COV à la source est difficile, la mise en place d'un système de post-traitement de l'effluent est souvent nécessaire.

Les techniques classiques pour le traitement des COV sont nombreuses et chacune est adaptée à des conditions de travail particulières. Les procédés communément utilisés pour le traitement des COV peuvent être regroupés en deux grandes catégories selon que le processus mis en oeuvre conduit à la séparation du polluant dans l'effluent ou qu'il permet sa destruction.

Les technologies séparatives rencontrées en hygiène industrielle pour le traitement des effluents gazeux faiblement concentrés reposent très souvent sur le principe du piégeage par adsorption. On considère dans ce contexte que les effluents faiblement concentrés sont des effluents dont la concentration



en substances toxiques n'excède pas 1%. L'adsorption des COV est généralement réalisée avec du charbon actif même si elle peut être également effectuée avec des zéolithes. Les procédés d'adsorption ont la particularité d'être des procédés discontinus : les COVaturent progressivement le matériau adsorbant qui doit être remplacé ou régénéré. Cela implique la nécessité de surveiller le fonctionnement du procédé pour anticiper la saturation du médium et prendre en considération la question de son post-traitement. Par ailleurs, le charbon actif ou les zéolithes présentent l'inconvénient majeur de devenir inefficaces lorsque l'humidité relative de l'effluent est relativement importante. D'autres techniques séparatives sont employées pour le traitement des effluents gazeux comme l'absorption. Cette technique est fréquemment associée à de la réaction chimique afin de conserver une capacité d'absorption de la solution optimale.

D'autres technologies, basées sur la perméation gazeuse, ont fait l'objet au cours des deux dernières décennies, d'un fort développement industriel pour la séparation et la purification des gaz. Elles sont aujourd'hui largement utilisées pour la production d'azote à partir de l'air, pour la récupération d'hydrogène dilué dans des mélanges, pour le traitement du gaz naturel, ou encore pour le traitement des COV. Contrairement à la plupart des autres technologies séparatives, la perméation gazeuse est un procédé cinétique. Il est basé sur les différences des vitesses de passage des constituants d'un mélange gazeux à travers une membrane. Les vitesses dépendent des natures des gaz et du matériau utilisé, des forces motrices disponibles, généralement des différences de pressions partielles, et de l'agencement des différents flux à l'intérieur des modules membranaires et de la surface d'échange.

La perméation gazeuse a pour principaux atouts, la simplicité d'un procédé opérant à température modérée et en mode en continu. Si par principe, elle se révèle bien adaptée pour des effluents relativement concentrés en COV, en revanche elle n'a été mise en place pour le traitement de COV faiblement concentrés que dans de rares circonstances. En effet, la perméation gazeuse

nécessite de mettre sous pression le compartiment rétentat d'un module ou de placer le compartiment perméat sous vide de manière à disposer d'une force motrice suffisante pour un transfert du composé d'intérêt d'un compartiment à l'autre. Le coût énergétique induit et/ou la mise en oeuvre de surface de membrane élevée peuvent rendre ce procédé inadapté à la séparation de COV faiblement concentrés.

Les techniques destructives telles que les procédés thermiques ou d'oxydation catalytique sont rarement employées comme technique d'assainissement en particulier pour le traitement d'effluents gazeux issus d'ambiances de travail en raison d'un coût énergétique correspondant élevé. La concentration en COV est trop faible pour assurer un fonctionnement satisfaisant du processus avec des coûts d'exploitation acceptables. Des procédés d'oxydation avancés reposant sur des principes de photocatalyse hétérogène ou encore élaborés à partir de plasma non-thermique ont été développés pour l'élimination de COV et sont plus adaptés pour des faibles concentrations de polluants.

Les plasmas non-thermiques résultent, à température ambiante, d'un transfert d'énergie cinétique vers le gaz grâce à un champ électrique intense qui permet d'accélérer fortement les électrons germes naturellement présentes dans le gaz. Les plasmas de gaz atmosphériques, générés à température ambiante et pression atmosphérique, produisent une variété d'espèces réactives capables d'initier des réactions de dégradation des polluants. Parmi ces espèces réactives on retrouve l'oxygène atomique  $O(^3P)$ , le radical hydroxyle  $HO^\cdot$  et les états métastables de l'azote  $N_2^*$ . Ces espèces réagissent avec les molécules organiques présentes dans le milieu gazeux pour les détruire. Cela peut conduire à une quantité très importante de sous-produits, de natures très différentes après le traitement, pour des coûts énergétiques raisonnables. La présence d'ozone et de ces sous-produits dans les effluents sortants des systèmes de traitement d'air par plasma non-thermique constitue le plus grand inconvénient de cette technologie. Toutefois, la mise en place d'un catalyseur est un moyen efficace pour éliminer ces composés et peut contribuer égale-

ment à améliorer le rendement de décomposition des polluants initialement ciblés.

Qu'il s'agisse de la photocatalyse ou d'un plasma froid, ces procédés se révèlent souvent séduisants mais leur application, notamment à des fins d'assainissement d'ambiances de travail, a mis en évidence certaines de leurs limites. La principale est la difficulté de dimensionner ces installations non seulement pour obtenir une efficacité d'élimination satisfaisante du polluant à traiter, mais également pour conduire à une minéralisation suffisante du composé afin d'éviter de générer des sous-produits de dégradation, parfois plus toxiques que la substance de départ. Le rejet de ces composés dans l'environnement, ou encore dans les ambiances de travail, constitue un risque parfois important et donc incompatible avec les fondamentaux d'une démarche de prévention pertinente et responsable. L'examen des principaux procédés séparatifs ou destructifs disponibles pour éliminer les COV ne met pas en évidence de solution idéale et générale.

L'objectif de ce travail de thèse est d'étudier la conversion par plasma non-thermique de COV dans le but de coupler un procédé séparatif, un module membranaire, aux procédés d'oxydation, que sont les plasmas froids atmosphériques, dans une approche d'intensification de procédés afin d'obtenir un traitement plus complet. L'intérêt consiste à exploiter les avantages de l'un et de l'autre tout en limitant les conséquences de leurs inconvénients respectifs. Il s'agit ici de montrer qu'un procédé séparatif continu, tel que la perméation gazeuse, associé à un procédé d'oxydation par plasma non-thermique, fonctionnant également en continu, peut apporter une réponse efficace et innovante pour l'élimination de COV présents dans l'atmosphère.

Cette thèse de doctorat s'inscrit dans un contrat de collaboration entre trois laboratoires : le laboratoire Procédés et épuration des polluants, PROCEP (INRS), le Laboratoire de physique des gaz et des plasmas, LPGP (CNRS - Université Paris-Saclay), le Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, LRGP (CNRS - Université de Lorraine).

Le présent travail concerne le processus d'élimination par plasmas froids de trois COV, le n-hexane ( $C_6H_{14}$ ), le formaldéhyde ( $CH_2O$ ) et le dichlorométhane DCM ( $CH_2Cl_2$ ). Ce processus d'oxydation sera ensuite couplé à un module de séparation membranaire dans le cas du n-hexane.

L'étude de conversion par plasma met l'accent sur deux aspects : l'efficacité de la décharge à traiter le polluant en fonction de différents paramètres, et l'identification des sous-produits formés, étape indispensable dans la perspective d'un couplage. L'influence de plusieurs paramètres sur le processus d'élimination est étudiée, en particulier celle de la concentration initiale du polluant, du temps de séjour dans le réacteur, de la géométrie de la décharge, et de la forme de l'impulsion de tension qui alimente le réacteur.

Pour obtenir une analyse complète du gaz traité par la décharge, différentes techniques analytiques sont mises en oeuvre, chacune permet le suivi de certains composants. Un chromatographe en phase gazeuse permet l'analyse des polluants comme le n-hexane et le dichlorométhane, et certains des sous-produits issus de leur dégradation comme l'hydrogène  $H_2$  et le monoxyde de carbone CO. Un spectromètre de masse (BTrap) à haute résolution couplé à des techniques d'ionisation chimique est utilisé pour le suivi en temps réel de l'évolution de sous-produits organiques à l'état de traces, en utilisant deux ions précurseurs :  $H_3O^+$  et  $O_2^+$ . Ce diagnostic a été en particulier utilisé dans l'étude du n-hexane et du formaldéhyde. Nous avons pu caractériser de nombreux sous-produits en concentrations très faibles (de l'ordre du ppb). Des détecteurs commerciaux ont permis de suivre le dioxyde de carbone  $CO_2$  et l'eau  $H_2O$  par absorption IR ainsi que l'ozone par absorption UV. La mesure d'ozone  $O_3$  nous permet d'étudier la réactivité de la décharge.

Ce travail de thèse se décompose en cinq chapitres. Le premier chapitre présente le contexte de l'étude, la présentation des COV et les risques qu'ils posent à la santé dans le cadre de la pollution intérieure. Dans un premier temps, les techniques classiques de traitement des COV y sont rappelées, ensuite les plasmas non-thermiques sont présentés comme méthode préférentielle

de traitement. Dans un second temps, le fonctionnement d'un plasma non-thermique est exposé, et sa réactivité avec les COV est détaillée. Pour finir on s'intéresse aux processus de séparation membranaire. La théorie de transport des molécules dans des membranes polymères composites est expliquée, et les applications des membranes pour la séparation des gaz sont présentées. Dans cette partie l'intérêt du couplage d'un procédé de séparation membranaire à un procédé d'oxydation comme le plasma est détaillé.

Le second chapitre est consacré à la description des dispositifs expérimentaux employés et des protocoles suivis dans ce travail de thèse, tant pour le traitement plasma que pour le processus de couplage.

Le troisième chapitre présente la dégradation de trois COV par des plasmas non-thermiques, le n-hexane, le formaldéhyde et le dichlorométhane. Dans un premier temps une étude très complète sur le n-hexane permet de déterminer l'alimentation électrique qui sera utilisée pour l'ensemble du travail de thèse et les conditions expérimentales pour une meilleure efficacité.

Le quatrième chapitre présente l'étude des sous-produits de décomposition des COV, principalement du n-hexane, dans différentes conditions. Plusieurs analyseurs sont employés pour une caractérisation complète de l'effluent gazeux traité. Des propositions sont faites pour les mécanismes réactionnels conduisant à ces sous-produits.

Le cinquième chapitre présente les premiers résultats de couplage d'un module contenant une membrane PDMS à un réacteur plasma Packed-Bed. Les processus pouvant agir sur le couplage sont étudiés, en particulier l'influence de l'ozone et du plasma sur les membranes. Puis les résultats du couplage sont présentés et comparés aux résultats de couplage du même module membranaire à une technique d'oxydation par photocatalyse.

Cette thèse est financée par l'INRS, *Institut National de Recherche et de Sécurité*, contrat CNRS n°170429.

## 2 - État de l'art

Ce chapitre présente un état de l'art sur la nature des composés organiques volatils et leurs implications dans la pollution intérieure. Les sources d'émission des COV et leurs intérêts industriels sont données, avec les risques d'exposition, en particulier pour les trois COV modèles choisis pour ce travail de thèse. Les différentes techniques pour les éliminer sont détaillées, en s'intéressant en particulier au traitement des COV par plasmas froids. Pour cela, les plasmas non-thermiques, leur fonctionnement et leur réactivité, sont présentés, justifiant l'intérêt de les utiliser pour le traitement des COV. Enfin, les techniques de séparations membranaires et l'intérêt de leur couplage à une technique d'oxydation par plasma froid sont explicitées.

### 2.1 . Pollution intérieure et COV

La question de la pollution de l'air intérieur est devenue un des principaux enjeux environnementaux dans le domaine de santé publique. Les Français passent environ 85% de leur temps dans des lieux clos, qu'ils soient privés - le domicile, le lieu de travail, les véhicules particuliers - ou publics - les transports, les crèches, les écoles ... Ces espaces intérieurs sont souvent contaminés par de nombreux polluants, gazeux ou des particules, qui présentent un risque direct sur la santé.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) indique que la pollution atmosphérique est responsable d'environ 7 millions de décès par an dans le monde, plus de la moitié d'entre eux directement liés à la qualité de l'air intérieur [1]. En 2017 une étude menée par l'ANSES (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail) et le CSTB (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment) a montré que le coût socio-économique de l'impact de la qualité de l'air intérieur était de 19,5 milliards d'euros par an

pour la France [2].

Les sources de pollution de l'air intérieur sont multiples, ainsi que la nature des polluants, comme la fumée de tabac [3, 4], l'amiante [5, 6], les particules fines en suspension dans l'air (PM<sub>10</sub> et PM<sub>2.5</sub>) [7], le radon [8], et les COV. Les COV, composés organiques volatils, sont une famille de molécules qui se retrouvent dans des produits de grande consommation et qui constituent une source importante de pollution de l'air intérieur [9] et dont le traitement fait l'objet de ce travail.

### **2.1.1 . Composés organiques volatils**

Le terme COV désigne des molécules formées d'atomes de carbone liés à d'autres atomes, hydrogène, oxygène, azote, soufre, phosphore, chlore, silicium ... qui existent à l'état gazeux, sous certaines conditions [10]. Les molécules qui peuvent être considérées comme COV sont extrêmement diverses, avec plus de 400 substances identifiables dans l'air [11] et proviennent de multiples sources. Leur caractéristique commune principale est leur grande volatilité à pression atmosphérique et à température ambiante, ce qui fait qu'ils se diffusent facilement dans les atmosphères de travail et dans l'environnement [12, 13]. La directive européenne **n° 2010/75/UE** du 24/11/10 relative aux émissions industrielles définit un COV comme [14] tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans certaines conditions d'utilisation.

Les COV peuvent être classés suivant différents critères. On peut les regrouper en différentes catégories en fonction de leur structure chimique, les hydrocarbures linéaires (alcanes, alcènes), les hydrocarbures aromatiques monocycliques ou polycycliques (benzène, toluène, naphthalène), les composés oxygénés (aldéhydes, alcools, cétones ou esters), les composés chlorés et soufrés, et les chlorofluorocarbures (CFC).

On peut aussi les regrouper en fonction de leurs propriétés physiques, telles que leur point d'ébullition à pression atmosphérique, comme présenté dans le tableau 2.1 :

| Classification                        | Point d'ébullition à P.A.                                   | Molécules                      |
|---------------------------------------|---|--------------------------------|
| Composé organique très volatil (COVV) | $T < [50-100]^{\circ}\text{C}$                              | propane, butane                |
| Composé organique volatil (COV)       | $[50-100]^{\circ}\text{C} < T < [240-260]^{\circ}\text{C}$  | formaldehyde, toluene, acetone |
| Composé organique semi-volatil (COSV) | $[240-260]^{\circ}\text{C} < T < [380-400]^{\circ}\text{C}$ | pesticides, plastifiants       |

**Table 2.1 – Classification des composés organiques volatils en fonction de leur température d'ébullition [15].**

Le terme COV (*very volatile organic compounds*) [13, 16], est souvent confondu avec le terme COV. Dans cette étude on ne fait pas de distinction entre les deux, en n'utilisant que le terme COV.

### 2.1.2 . Sources et impacts

Deux sources d'émissions de COV existent : biogéniques (naturelles) et anthropiques (humaines).

Les COV d'origine naturelle sont émis par la végétation [17-20], les sols [21, 22] et les océans [23, 24].

Les COV d'origine anthropique, qui résultent directement ou indirectement de l'activité humaine [25-27], proviennent notamment des industries de transport [28, 29], de l'élevage [30, 31], de construction [32, 33], de chimie [34] et de pétrochimie [35, 36].

À l'échelle planétaire, les émissions naturelles de COV (90%) dépassent les émissions anthropiques, cependant dans les zones urbaines les sources anthropiques dominant [37]. Les tableaux 2.2 et 2.3 illustrent l'évolution de la répartition des sources d'émissions anthropiques des COV en France métropolitaine en 2009 et en 2016.

En France, comme dans d'autres pays, l'utilisation de solvants est la principale source d'émissions des COV [10], représentant 46 % des émissions totales en 2016. Les COV émis lors de l'utilisation des solvants [34] proviennent



|  |     |
|--|-----|
| Utilisation des solvants                                     | 43% |
| Résidentiel  | 23% |
| Transport routier  | 13% |
| Procédés industriels et traitement des déchets hors solvants | 11% |
| Autres modes de transport                                    | 5%  |
| Agriculture  | 3%  |
| Autres combustions   | 2%  |

**Table 2.2 - Répartition des émissions de COV par source en 2009 en France métropolitaine [10]**

|  |     |
|--|-----|
| L'utilisation de solvants à usage domestique (peintures, colles, etc.) | 46% |
| L'industrie manufacturière   | 36% |
| Le transport routier   | 8%  |

**Table 2.3 - Émissions anthropiques de COV en France métropolitaine en 2015 par secteur [38].**

en particulier des peintures [39, 40], vernis [41, 42], encres [43, 44], adhésifs [45], des produits d'entretien [46-52] et des produits cosmétiques [46, 53]. Ces émissions se font largement dans des espaces clos et contribuent fortement à la dégradation de la qualité de l'air intérieur [54-56].

En effet, une étude publiée par l'INRS en 2011 [57] montre que parmi les polluants les plus fréquemment identifiés, entre 2003 et 2010, dans des milieux professionnels, neuf sont classés CMR (cancérogène, mutagène et reprotoxique) ce sont le toluène, le styrène, le formaldéhyde, l'éthylbenzène, le dichlorométhane, le n-hexane, le tétrachloroéthylène, le trichloroéthylène et le benzène. En raison des risques qu'ils posent, les émissions de COV liées aux activités humaines ont vu une diminution considérable dans les dernières années au niveau mondial. Aux Etats-Unis les émissions ont baissé de 33,7 à 11,9 millions de tonnes en 50 ans de 1970 jusqu'à 2022 [58]. Et en France les émissions de COV ont été réduites de 53% entre 2000 et 2020 [38].

### **2.1.3 . Les COV modèles : n-hexane, formaldéhyde et dichloromé-**

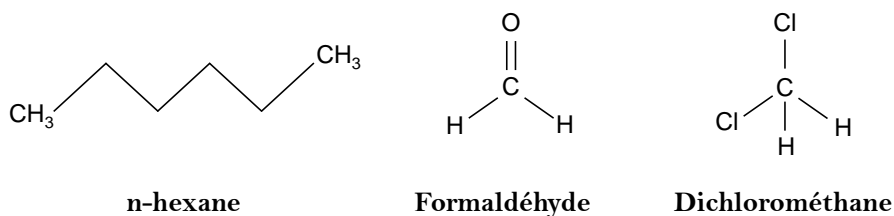


Figure 2.1 – **Structure chimique du n-hexane ( $C_6H_{14}$ ), du formaldéhyde ( $CH_2O$ ) et du dichlorométhane ( $CH_2Cl_2$ )**

### thane

Cette partie concerne les trois COV choisis dans le travail de thèse, le n-hexane, le formaldéhyde, et le dichlorométhane (DCM) (figure 2.1), largement retrouvés dans les atmosphères de travail professionnels et classés CMR [57]. Les propriétés physico-chimiques de ses composants sont présentées dans le tableau 2.4, elles peuvent expliquer leurs comportements différents. Notons aussi que leurs structures chimiques sont variées (voir figure 2.1), avec des énergies de liaisons différentes.

| COV          | Formule     | Famille                           | $M$ (g/mol) | $T_{boil}$ (K) | $P_v$ (kPa)    |
|--------------|-------------|-----------------------------------|-------------|----------------|----------------|
| n-hexane     | $C_6H_{14}$ | Alcane                            | 86,1754     | 341,9          | 16,2 (20°C)    |
| Formaldéhyde | $CH_2O$     | Aldéhyde                          | 30,026      | 253,85         | 516-519 (25°C) |
| DCM          | $CH_2Cl_2$  | Hydrocarbure aliphatique halogéné | 84,933      | 313,15         | 47 (20°C)      |

**Table 2.4 - Propriétés chimiques du n-hexane ( $C_6H_{14}$ ), du formaldéhyde ( $CH_2O$ ) et du DCM ( $CH_2Cl_2$ )**

Dans le tableau 2.4,  $M$  est la masse molaire (g/mol),  $T_{boil}$  le point d'ébulli-

tion, et  $P_v$  la pression de vapeur (kPa).

## **n-hexane**

Le n-hexane  $C_6H_{14}$ , liquide incolore ayant une odeur semblable à celle des carburants, est le plus nocif des hydrocarbures saturés en  $C_6$ . On le retrouve dans les applications suivantes (*INRS, fiche toxicologique n°113*)<sup>1</sup> :

- Solvant d'extraction des huiles végétales
- Solvant dans la fabrication des polyoléfines, produits pharmaceutiques, et caoutchoucs synthétiques
- Formulation de divers produits notamment colles, peintures et encres d'imprimerie
- Constituant de certains carburants et solvants pétroliers
- Agent dénaturant pour l'alcool
- Solvant pour le dégraissage, le nettoyage ou autres usages
- Liquide de transport pour certains aérosols dans les liquides correcteurs

La fiche toxicologique n°113, édition octobre 2019 de l'INRS donne la liste des dangers et risques posés par le n-hexane lors de sa manipulation, il peut provoquer des signes de dépression du système nerveux central, et est un irritant pour les muqueuses oculaire et respiratoire. Classé par la Commission Européenne en tant que toxique de catégorie 2, il pose des problèmes en matière de reproduction humaine en raison du risque éventuel d'altération de la fertilité [59, 60].

## **Formaldéhyde**

Le formaldéhyde  $CH_2O$ , gaz incolore et inflammable, existe aussi en solution liquide appelée formol. Il est émis au cours de nombreux processus

---

1. Liste non exhaustive

naturels comme l'oxydation photochimique des COV dans la troposphère et la combustion de la biomasse. Il est aussi émis par des produits manufacturés, en particulier dans les matériaux de construction, dans les colles utilisées pour la fabrication des matériaux à base de bois, et comme conservateur dans les produits chimiques, comme les peintures et les vernis.

Même si le formaldéhyde est une substance endogène naturellement présente chez l'homme avec une concentration sanguine comprise entre 2 et 3 mg/L, on note qu'il est toxique par inhalation, ingestion et contact cutané. Les symptômes étant principalement liés à ses propriétés irritantes modérées pour la peau mais plus sévères pour les yeux. Les vapeurs induisent aussi une irritation des voies respiratoires. Des effets génotoxiques locaux (muqueuses nasale et buccale) et systémiques (lymphocytes périphériques) sont observés chez des travailleurs exposés ainsi qu'un excès de risque de cancer nasopharyngé. Ces données proviennent de la fiche toxicologique du formaldéhyde n°7 de l'INRS, édition mars 2022. Le formaldéhyde est classé cancérigène catégorie 1 par le CIRC. Beaucoup d'études suggèrent un lien entre l'exposition au formaldéhyde et le développement de différentes allergies [61-64], irritations [65, 66], problèmes respiratoires [67, 68] et cancers [69].

## Dichlorométhane

Le dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , un liquide incolore et volatil, est lui aussi largement utilisé dans l'industrie (*INRS, Fiche toxicologique n° 34*) comme solvant<sup>2</sup>, en particulier :

- Solvant d'extraction et de processus dans l'industrie pharmaceutique
- Solvant d'extraction dans l'industrie agroalimentaire et les cosmétiques
- Constituant de décapants de peintures et vernis
- Agent de nettoyage et de dégraissage des métaux
- Composant de colles et adhésifs

---

2. Liste non exhaustive

- Solvant de polymérisation (polycarbonates, etc.)
- Agent d'expansion des mousses polyuréthanes

Le dichlorométhane provoque une dépression du système nerveux central, pouvant être fatale en cas d'exposition importante à des vapeurs et aérosols. Il est irritant pour les muqueuses et la peau. L'exposition répétée peut provoquer des troubles des fonctions neurologiques et des dermatites d'irritation. Le caractère cancérigène du dichlorométhane seul est difficile à évaluer, bien qu'un excès de certains cancers ait été suggéré dans quelques études chez l'homme. Il n'est pas possible de conclure sur d'éventuels effets toxiques sur la reproduction. Ces données proviennent de la fiche toxicologique du DCM n° 34 de l'INRS, édition décembre 2021.

Les valeurs limites d'exposition professionnelle, VLPE, au n-hexane, formaldéhyde et DCM dans les lieux de travail sont présentés dans le tableau 2.5 :

|              | France |      | UE  |      | Etats-Unis |      |
|--------------|--------|------|-----|------|------------|------|
|              | VME    | VLCT | VME | VLCT | VME        | VLCT |
| n-hexane     | 20     | -    | 20  | -    | 50         | -    |
| Formaldéhyde | 0,3    | 0,6  | 0,3 | 0,6  | 0,1        | 0,3  |
| DCM          | 50     | 100  | 100 | 200  | 25         | 125  |

**Table 2.5 – Valeurs limites d'exposition professionnelle au n-hexane, formaldéhyde et DCM dans différents pays (INRS).**

VME représente la valeur moyenne d'exposition qui est mesurée ou calculée par rapport à une période de référence de huit heures, moyenne pondérée dans le temps (sauf indication contraire), et VLCT représente les valeurs limites d'exposition à court terme qui est la valeur limite au-dessus de laquelle il ne devrait pas y avoir d'exposition et qui se rapporte à une période de quinze minutes (sauf indication contraire).

#### **2.1.4 . Méthodes de traitement classiques des COV**

Vu leurs effets sur l'environnement et la santé, dans un contexte où la sensibilisation aux questions environnementales s'accroît chez la population, les émissions des COV doivent être fortement régulées.

Au niveau international, deux protocoles visent à réguler l'émission des COV : le protocole de Genève *Pollution atmosphérique transfrontière à longue distance* du 18 novembre 1991 et le protocole de Göteborg *Réduction de l'acidification, de l'eutrophisation et de l'ozone troposphérique* du 1er décembre 1999. Le premier, ratifié par la France en 1997, concerne les émissions de plusieurs polluants atmosphériques dont les COV. Le deuxième, ratifié par la France en 2005, concerne des polluants responsables de l'émission des COV comme le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote et l'ammoniac [10].

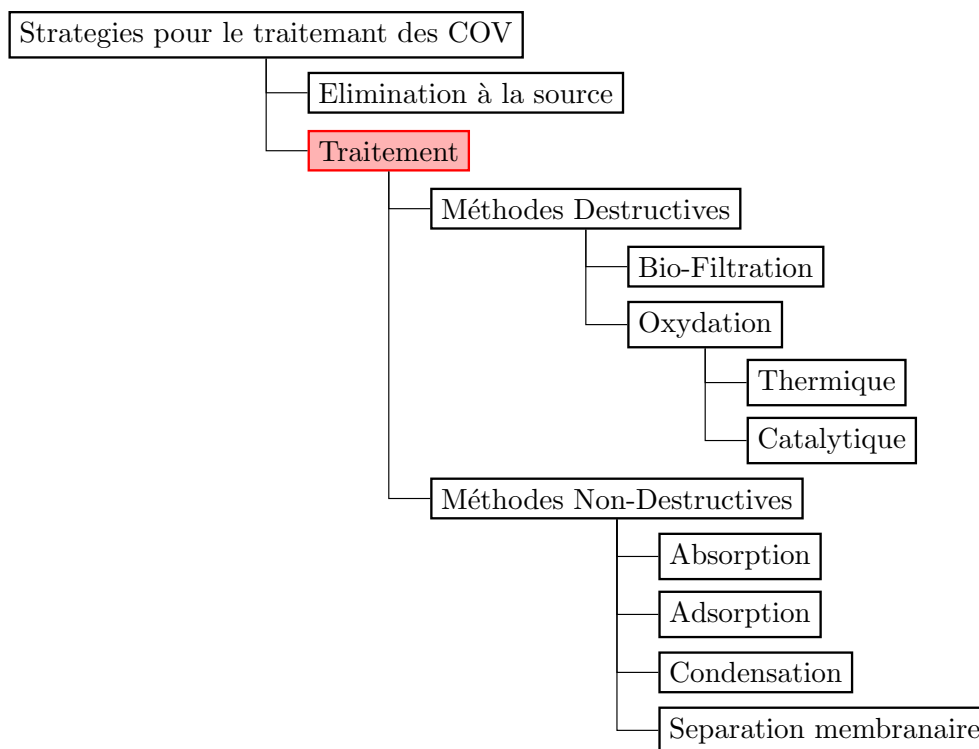


Figure 2.2 - **Résumé schématique des méthodes de traitement des COV**

La première stratégie à adopter pour la réduction de la pollution de l'air intérieur est la réduction des émissions à la source. Elle consiste à améliorer

les technologies existantes et adapter les conditions de travail pour minimiser l'émission des COV. Cette stratégie est contrainte par des raisons techniques et financières et ne peut pas être appliquée dans de nombreuses situations. La deuxième stratégie consiste à traiter les COV après leur émission. Les techniques classiques de traitement peuvent être classées en deux catégories, d'une part destructives et d'autre part non-destructives ou récupératrices [70]. Les méthodes destructives, comme leur nom l'indique, vont détruire le COV présent dans l'effluent soit de manière chimique, soit de manière physique. Les méthodes récupératrices vont séparer le COV de l'effluent en gardant la molécule intacte. Le choix de la méthode est déterminé par les critères suivants : la nature et concentration du COV, le débit, la nature des sous-produits, ou l'intérêt d'un recyclage du COV. Notons que beaucoup de ces méthodes, présentées dans cette partie, peuvent être couplées à d'autres systèmes de traitement.

### **Méthodes destructives**

Les méthodes destructives sont réparties en trois catégories : la bio-filtration qui est une méthode biologique, l'oxydation thermique et l'oxydation catalytique qui sont des méthodes physico-chimiques.

- La biofiltration consiste à dégrader à température ambiante les substances chimiques par des micro-organismes comme les bactéries. C'est une technique efficace pour traiter de forts débits d'air pollué, avec des coûts opératoires relativement faibles. Les polluants passent de l'état gazeux à l'état liquide en étant absorbés par un liquide de lavage comme l'eau, puis sont dégradés par les micro-organismes pour produire du CO<sub>2</sub> et du H<sub>2</sub>O. Les paramètres importants pour le fonctionnement de ce procédé sont la température, le pH, l'humidité et la concentration du polluant. En effet, des températures supérieures à 40°C peuvent entraîner la mort des micro-organismes, l'accumulation

d'acides organiques ou inorganiques peut abaisser le pH du filtre en dessous du seuil optimal, et un taux d'humidité inférieur à 90% peut causer des fissures dans le filtre. C'est une méthode efficace pour le traitement des effluents faiblement pollués (<1000 ppm) à partir du moment où les composés sont biodégradables [71-77].

- L'incinération, ou oxydation thermique, consiste à minéraliser les COV par des réactions d'oxydation totale pour les transformer en composés inorganiques. Cette méthode convient à beaucoup de COV et peut être employée pour des effluents fortement pollués et pouvant être chauffés à des températures entre 700°C et 900°C. Des paramètres importants pour le fonctionnement de ce procédé sont : la température, l'énergie d'activation, la teneur en oxygène, le temps de séjour et la concentration en polluant. C'est un des procédés les plus utilisés en France, car il permet d'atteindre une efficacité de 99% sur une large gamme de concentrations de COV pour des concentrations de 100 ppm à 2000 ppm. Mais ce procédé ne convient pas à certains composés contenant le fluor, le chlore et le soufre. Il ne convient pas non plus aux faibles concentrations de polluants en raison de l'énergie nécessaire pour chauffer l'effluent. Pour certains COV il faut veiller à ne pas dépasser la Limite Inférieure d'Explosivité (LIE). A ces températures, ce procédé va aussi créer beaucoup de NO<sub>x</sub> qui nécessiteront un traitement ultérieur [70, 78, 79].
- L'oxydation catalytique consiste à rajouter un catalyseur au processus d'oxydation thermique pour accélérer les réactions d'oxydation en diminuant l'énergie d'activation. Toute substance (solide, liquide ou gazeuse) qui permet d'accélérer une réaction sans participer au bilan de celle-ci est un catalyseur. Pour les COV en phase gazeuse, le catalyseur employé est un solide, on parle alors de catalyse hétérogène. Les réactions vont se produire sur la surface du catalyseur, pour permettre l'oxydation complète des COV à des températures et des pressions in-



férieures à celles nécessaires en l'absence du catalyseur. L'efficacité de ce processus dépend de la nature du COV, de la porosité du catalyseur, des propriétés de surface, et du mode d'activation. L'oxydation catalytique est efficace pour des faibles concentrations et débits, mais elle nécessite toujours une régénération des catalyseurs, qui perdent leur activité avec le temps, ce qui est coûteux en énergie [15, 78, 80].

### **Méthodes non-destructives ou récupératrices**

Les méthodes non-destructives ou récupératrices sont réparties en quatre catégories : l'adsorption, l'absorption/lavage, la condensation et la séparation membranaire.

- L'adsorption est le passage et la fixation des molécules polluées à la surface d'un solide poreux. L'efficacité de ce processus dépend de la porosité de l'adsorbant (forme, dimension et distribution des pores), de sa facilité de régénération et de la nature des COV à éliminer. Pour la majorité des appareils sur le marché qui utilisent cette technologie, l'efficacité est supérieure à 90% pour des concentrations très faibles de polluant [81]. Notons qu'un fort taux d'humidité (supérieur à 50%) peut perturber le processus de l'adsorption par condensation de l'eau sur les pores de l'adsorbant au détriment du polluant. Le matériel doit être changé régulièrement pour éviter la réémission des polluants dans l'air [82]. De plus les sites d'adsorption peuvent devenir des sites où des bactéries peuvent se déposer et se multiplier. Dans cette technique le polluant est piégé dans le filtre mais le problème de l'élimination de ce dernier reste posé [83].
- L'absorption ou le lavage, est basé sur le passage du flux de gaz pollué dans un liquide de lavage avec le transfert sélectif du polluant dans ce liquide. L'efficacité de ce processus dépend de la concentration du polluant, du temps et de la surface effective de contact entre le COV en phase gazeuse et le solvant en phase liquide. Cette méthode permet de

traiter des concentrations de COV allant de 500 ppm à 5000 ppm pour des débits très grands, avec une très bonne efficacité (>95%) mais le traitement de la solution de lavage est nécessaire, il faut alors coupler cette méthode à un autre procédé destructif [10, 70].

- La condensation consiste à faire passer l'effluent gazeux en phase liquide ou solide par changement de température ou de pression. Ce processus dépend de la volatilité du COV, elle est plus efficace pour les COV avec des températures d'ébullition supérieures à 38°C en très fortes concentrations (supérieures à 5000 ppm). Après la condensation il y a la séparation des COV du gaz porteur. Cette méthode permet de récupérer le COV, mais peut poser un danger quand les concentrations approchent de la limite d'explosivité [10].
- La séparation membranaire est la séparation sélective des composés à travers une membrane semi-perméable. Cette méthode est souvent couplée à un autre procédé destructif ou récupératif comme la condensation. Ce procédé, que nous avons retenu pour ce travail de thèse, sera présenté en détails dans la partie 2.3 [70, 78].

Toutes ces méthodes sont utilisées mais ont des désavantages qui sont souvent liés aux coûts importants de traitement (absorption, oxydations thermique et catalytique) et aux difficultés techniques (adsorption, condensation, séparation membranaire) [78].

Une autre technique consiste à utiliser des plasmas froids pour le traitement des COV. C'est une méthode émergente depuis les années 80, et reste prometteuse pour les applications de dépollution de l'air intérieur.

## **2.2 . Plasmas non-thermiques**

Les plasmas non-thermiques sont choisis dans ce travail de thèse comme méthode d'oxydation des COV, en raison de leur grande réactivité. Cette partie présente les plasmas non-thermiques de façon générale, en expliquant

l'intérêt de leurs utilisation pour le traitement des COV.

### 2.2.1 . Définition et création d'un plasma froid

Les plasmas sont le quatrième état de la matière [84] et représentent presque 99% de l'Univers connu [85]. Ce terme a été inventé par Langmuir en 1928 pour qualifier le gaz ionisé qu'il observe dans des tubes à décharge électrique [86].

Dans ce gaz ionisé les différentes espèces chargées, électrons, ions chargés positivement ou négativement, peuvent se déplacer librement. Une certaine densité d'électrons libres est cependant nécessaire pour que le gaz ionisé soit considéré comme un plasma. Les plasmas sont caractérisés par leur degré d'ionisation  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{n_e}{n} \quad (2.1)$$

où  $n_e$  représente la densité électronique ( $\text{cm}^{-3}$ ) and  $n$  la densité totale ( $\text{cm}^{-3}$ ). Pour tout degré d'ionisation la charge globale du plasma reste nulle car le nombre d'électrons est égal au nombre d'ions dans le volume total.

Deux catégories de plasmas sont définies : les plasmas thermiques et les plasmas non thermiques.

Pour un plasma thermique, on dit que le plasma est en équilibre thermodynamique local, ce qui implique que la température est la même pour toutes les espèces. En d'autres termes la température des électrons est du même ordre que la température des ions ( $T_e \sim T_i$ ) et le gaz est fortement ionisé ( $\alpha \sim 1$ ) comme dans les plasma de fusion [87].

Pour un plasma non thermique, ou un plasma froid, le plasma est faiblement ionisé ( $\alpha \ll 1$ ) avec des électrons qui sont très énergétiques et des ions et des espèces neutres qui sont à température ambiante ( $T_e \sim 1 \text{ eV} \gg T_g \sim T_i \sim T_{amb}$ ). Ces plasmas sont hors équilibre thermodynamique comme par exemple les plasmas de décharge [88].

Pour créer un plasma il faut fournir assez d'énergie pour dissocier les élec-

trons des espèces neutres du gaz. C'est l'application d'un champ électrique qui va ioniser celui-ci. Le gaz doit être confiné entre deux électrodes, entre lesquelles une différence de potentiel est appliquée. La valeur du champ électrique est la suivante :

$$E = \frac{V}{d} \quad (2.2)$$

où  $V$  représente la tension appliquée et  $d$  représente la distance inter-électrodes. Ce champ électrique appliqué va accélérer les électrons germes qui vont ioniser les molécules du gaz par impact électronique à condition qu'ils aient une énergie supérieure à l'énergie d'ionisation des molécules. La tension à laquelle un plasma est formé est appelée tension de claquage  $V_c$ .

La valeur du champ électrique est donc très importante. Si elle est très faible l'électron germe ne pourra pas acquérir assez d'énergie pour ioniser les molécules. Si elle est suffisante mais que le libre parcours moyen est très petit, l'électron va perdre toute son énergie dans des collisions et n'aura pas le temps de gagner l'énergie suffisante pour l'ionisation d'une molécule. Par contre si la valeur du libre parcours moyen est très grande, l'électron va arriver jusqu'à l'anode et va être réabsorbé sans interagir avec d'autres molécules.

Le libre parcours moyen  $\langle \lambda \rangle$  est la distance moyenne parcourue par une particule chargée entre deux collisions :

$$\frac{\langle \lambda \rangle}{d} = \frac{K \cdot T}{\langle \sigma \rangle} \cdot \frac{1}{P \cdot d} \quad (2.3)$$

où  $d$  représente les dimensions caractéristiques du plasma,  $\sigma$  la section efficace moyenne de collision,  $T$  la température des espèces neutres,  $K$  la constante de Boltzmann ( $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ) et  $P$  la pression du gaz. Pour générer un plasma trois paramètres importants doivent être pris en compte : la tension appliquée, la pression et la distance inter-électrodes. Friedrich Paschen découvre en 1889 une relation empirique qui lie la tension de claquage d'un gaz au produit  $P \cdot d$  [89]. La loi de Paschen dit que la tension

de claquage  $V_c$  d'un gaz est une fonction du produit de la pression du gaz et de la distance inter-électrodes  $P \cdot d$ . Cette loi empirique varie d'un gaz à un autre et est représentée pour différents gaz sur la figure 2.3.

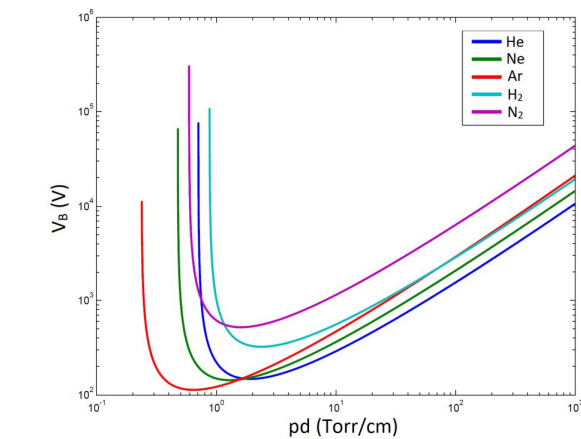


Figure 2.3 – **Tensions de claquage  $V_c$  dans différents gaz en fonction de  $P \cdot d$  [90]**

Si, pour un certain  $P \cdot d$ , la tension appliquée est inférieure à la tension de claquage le plasma ne peut pas être créé. Il faut une tension appliquée  $V$  supérieure ou égale à la tension de claquage  $V_c$  ( $V \geq V_c$ ) pour créer un plasma.

Sur la courbe de Paschen on peut déterminer trois régimes différents :

- $P \cdot d < 1$  Torr·cm : pseudo-spark
- $1$  Torr·cm  $< P \cdot d < 10$  Torr·cm : Townsend
- $P \cdot d > 10$  Torr·cm : Streamer

On s'intéressera dans cette partie au régime streamer.

### 2.2.2 . Mécanisme haute pression

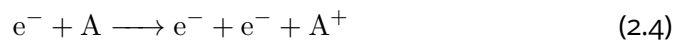
Les mécanismes de la décharge sont très différents pour chaque régime. Pour les plasmas haute-pression, le mécanisme de Townsend peut servir pour expliquer les premières étapes d'initiation du plasma, et ensuite le mécanisme streamer servira pour expliquer le développement du plasma.

## Le mécanisme Townsend

Dans le cas où une différence de potentiel est appliquée sur un gaz confiné entre deux électrodes, les électrons germes vont être accélérés par le champ électrique uniforme créé et vont se déplacer de la cathode vers l'anode.

Les électrons germes sont les électrons déjà présents dans le gaz, et qui proviennent de l'ionisation en surface de la cathode (émission cathodique par effet photoélectrique) ou les ionisations dans le volume du gaz. On ne considère pas les électrons émis par l'anode parce que ces derniers vont être neutralisés sur l'anode une fois que la différence de potentiel est appliquée [91].

Quand l'électron germe gagne assez d'énergie pour ioniser une molécule  $A$  du gaz, il va créer une paire ion/électron :



Le nouvel électron va à son tour être accéléré par le champ électrique pour finalement ioniser une autre molécule et ainsi de suite. Ce processus va se répéter pour créer ce qu'on appelle une avalanche électronique. Les coefficients de Townsend  $\alpha$  et  $\gamma$  expliquent ce phénomène de manière plus quantitative. Le premier coefficient de Townsend  $\alpha$  caractérise l'évolution de l'ionisation (différent du degré d'ionisation). Il définit le nombre de collisions ionisantes par électron par unité de longueur. Le premier coefficient de Townsend dépend de la pression du gaz et de la nature du gaz.

$$\alpha = A \cdot P \cdot e^{\left[\frac{-B}{E_0/P}\right]} \quad (2.5)$$

Où  $A$  et  $B$  représentent des constantes relatives au gaz et  $P$  la pression du gaz.

Le facteur  $\alpha$  permet d'exprimer le nombre d'électrons générés à une distance  $x$  de la cathode en fonction du nombre d'électrons germes  $N_0$  :

$$N(x) = N_0 e^{\alpha x} \quad (2.6)$$

Le nombre d'électrons qui arrivent à l'anode sera égal à :

$$N(d) = N_0 e^{\alpha d} \quad (2.7)$$

Pour chaque électron créé par collision électronique, l'ion positif formé va se déplacer lentement en direction de la cathode. Si le nombre final d'électrons qui arrivent jusqu'à l'anode est égal à  $N_0 e^{\alpha d}$  alors le nombre d'ions  $N_+$  qui arrivent à la cathode est égal à :

$$N_+ = N_0 e^{\alpha d} - N_0 \quad (2.8)$$

Le deuxième coefficient de Townsend  $\gamma$  est nécessaire pour décrire le comportement du régime de Townsend après la première avalanche. Les ions positifs  $N_+$  qui arrivent à la cathode peuvent causer des émissions secondaires. Certains vont être neutralisés à la cathode mais d'autres vont la bombarder avec leur énergie cinétique pour extraire des électrons. La probabilité des émissions secondaires est la fraction d'ions qui vont émettre un électron de la cathode et dépend du matériel de l'électrode et la nature du gaz.

Si on suppose que le nombre d'ions qui arrive à la cathode est égal à  $N_0 \cdot (e^{\alpha d} - 1)$ , le nombre d'électrons  $N_\gamma$  produits par émissions secondaires va être égal à :

$$N_\gamma = \gamma N_0 \cdot (e^{\alpha d} - 1) \quad (2.9)$$

Si la condition suivante est remplie :

$$N_0 \gamma \cdot (e^{\alpha d} - 1) > N_0 \quad (2.10)$$

soit

$$\gamma \cdot (e^{\alpha d} - 1) > 1 \quad (2.11)$$

la décharge est dite auto-entretenu, elle peut fonctionner sans source d'ionisation extérieure.

Pour des pressions très importantes, une avalanche électronique va rapidement se développer en streamer et le mécanisme de Townsend ne peut plus expliquer le développement de la décharge.

### **Le mécanisme Streamer**

Pour des  $P \cdot d$  très importants, le libre parcours moyen des électrons est très petit, ce qui fait qu'on va ioniser un grand nombre d'électrons très rapidement. La densité de charges augmente très rapidement et en tenant en compte du fait que ces électrons se déplacent vers la cathode et que les ions traînent derrière, un champ de charge d'espace est créé entre les électrons et les ions, qui s'oppose au champ extérieur appliqué. Une fois que le nombre d'électrons est de l'ordre de  $10^8$ , le champ de charge d'espace devient du même ordre que le champ extérieur, et un streamer est créé et la décharge devient filamenteuse, c'est le critère de Meek et Raether [92].

Ce critère permet de déterminer le point où l'effet le champ de charges d'espace  $E'$  devient du même ordre de grandeur que le champ appliqué  $E_0$ . Le champ total  $E$  s'intensifie à la tête du streamer, et sa vitesse de propagation augmente.

On peut distinguer deux types de streamers : streamer positif et streamer négatif. La densité de charges montre que l'interface entre le gaz et un streamer positif est chargée positivement avec un excès d'ions à la tête du streamer qui se propage vers la cathode. Et l'interface entre le gaz et un streamer négatif est chargée négativement avec un excès d'électrons à la tête du streamer qui se propage vers l'anode. La zone intérieure d'un streamer contient le plasma et est neutre.

La propagation des streamers est schématisée sur la figure 2.4. Pour les streamers négatifs, le champ électrique  $E$  devient très important à la tête du streamer. La propagation n'est plus limitée par la tension appliquée et les électrons vont être accélérés et peuvent atteindre des vitesses très grandes. De



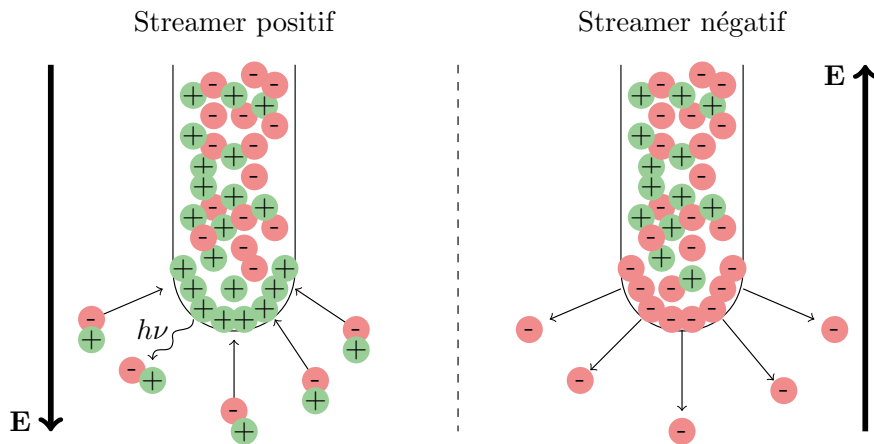


Figure 2.4 – **Propagation d'un streamer positif et d'un streamer négatif.**

plus ces électrons très énergétiques peuvent exciter beaucoup de molécules dans le gaz, qui, par désexcitation, peuvent induire des réactions de photo-ionisations, participant à l'avalanche principale ou déclenchant des avalanches secondaires qui alimentent l'avalanche principale.

Un streamer positif se propage uniquement par photo ionisation, les électrons très énergétiques dans le streamer vont exciter des espèces du gaz pendant l'avalanche, et ces dernières émettent des photons assez énergétiques pour ioniser un neutre. Ceci va créer une paire électron-ion, l'électron va neutraliser un ion dans la tête du streamer et le nouvel ion prend sa place mais à une distance plus proche de la cathode [93-95].

Les propriétés d'un streamer dépendent de la nature du gaz, la propagation des streamers ne va pas nécessairement suivre les lignes du champ électrique appliqué, parce qu'il y a un effet de répulsion entre les streamers voisins de même polarisation.

### Arc thermique

La dernière étape dans l'évolution d'un plasma à haute pression est le passage à l'arc. Quand la tête du streamer atteint l'électrode, il est neutra-

lisé, un canal conducteur est formé entre les deux électrodes. Ceci permet le passage du courant de manière non contrôlée, cause l'augmentation de la température du canal, le plasma peut devenir thermique. Pour éviter le passage à l'arc, il faut donc éviter la formation de ce canal. Plusieurs méthodes sont possibles :

- L'utilisation d'un diélectrique entre les électrodes. Les charges à la tête d'un streamer seront déposées sur le diélectrique. Une accumulation de charges sur le diélectrique va étouffer le champ  $E$ , et la décharge s'éteint. Cette méthode permet aussi une distribution de streamers plus homogène dans l'espace, une avalanche ne pouvant être amorcée là où des charges sont encore déposées sur le diélectrique.
- L'application d'une tension pulsée, avec une durée inférieure à la centaine de nanosecondes, qui va assurer l'extinction du plasma avant que les streamers arrivent aux électrodes.

### **2.2.3 . Décharges électriques**

Il existe plusieurs types de décharges à pression atmosphériques, comme les décharges couronnes, les jets de plasma ou les plasmas gliding arc. Une décharge peut être impulsionnelle, à courant continu (DC), courant alternatif (AC), radio-fréquence (RF), micro-ondes, etc [96]. Dans cette partie on s'intéresse en particulier à deux types de plasmas, les décharges à barrières diélectriques (DBD) et les réacteurs Packed-Bed (PB).

### **Décharges à barrières diélectriques (DBD)**

Le terme DBD signifie 'décharge à barrière diélectrique', elle est produite dans un réacteur où au moins une des deux électrodes est un matériel diélectrique. Une DBD fonctionne à pression atmosphérique et température ambiante. Ce type de réacteur permet d'obtenir une répartition plus homo-

gène des streamers dans le volume du réacteur.

Le matériel diélectrique est un isolant électrique qui peut être polarisé une fois exposé à un champ électrique. Les matériaux les plus utilisés sont le quartz, la silice, l'alumine et la céramique [97]. Chaque matériel diélectrique est caractérisé par sa constante diélectrique  $\epsilon$ . En absence de plasma, la DBD est équivalente à un condensateur, et le réacteur est un circuit capacitif avec deux capacités  $C_d$  et  $C_g$  en série : le diélectrique et le gaz.

$$C_d = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \cdot l}{e} \quad (2.12)$$

$$C_g = \frac{\epsilon_0 \cdot l}{d} \quad (2.13)$$

$$C_t = \frac{C_g C_d}{C_g + C_d} \quad (2.14)$$

où  $l$ ,  $e$ , et  $d$  représentent la longueur du réacteur, l'épaisseur du diélectrique et la distance entre les électrode respectivement.

Une DBD peut avoir différentes géométries. Les deux configurations les plus communes sont : la géométrie plan-plan et la géométrie fil-cylindre avec deux électrodes coaxiales séparées par un tube diélectrique.

L'électrode haute-tension peut être de différentes natures : cuivre, tungstène, inox, cuivre ... La forme et les dimensions de l'électrode jouent un rôle important dans le fonctionnement de la décharge. Dans un réacteur de géométrie fil-cylindre, si l'électrode présente des extrémités pointues, le champ électrique est intensifié au niveau de la pointe (effet de pointe), et le champ réduit devient plus important autour de la pointe [98].

### **Réacteur Packed-Bed (PB)**

Un réacteur Packed-Bed a une structure identique à une DBD, sauf que le volume de la zone de la décharge est rempli par un matériel diélectrique ou un catalyseur. Dans la littérature on peut trouver l'annotation PBDBD pour désigner un réacteur 'Packed-Bed'-DBD. Le diélectrique, ou le catalyseur, uti-

lisé pour remplir le réacteur peut être du verre, de l'alumine, du  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ , un charbon actif, du graphène, des zéolites, ou un matériel ferroélectrique ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ ).

Dans ces réacteurs le volume de la zone de décharge sera une fraction du volume d'une DBD. Au lieu d'avoir des décharges dans le volume entre les deux électrodes, le plasma formé est une combinaison de décharges en surface du matériel diélectrique et de micro-streamers aux alentours des points de contact. La présence des billes de faible diamètre dans la zone de décharge, augmente les points de contact entre les billes et maximise le nombre de micro décharges [99].

La configuration du réacteur et la nature du matériel utilisé (constante diélectrique), sa forme, sa taille et ses propriétés vont influencer le comportement de la décharge [100, 101].

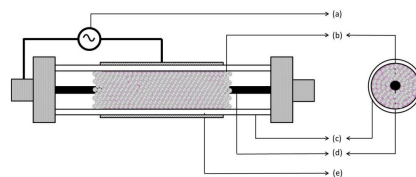


Figure 2.5 – **Schéma d'un réacteur Packed-Bed : (a) alimentation électrique (b) billes (c) Barrière diélectrique (d) Électrode haute tension et (e) Masse. [99]**

#### 2.2.4 . Réactivité d'un plasma non-thermique

Les plasmas non-thermiques sont connus pour leur capacité à transformer l'énergie électrique en énergie cinétique. Le plasma est un milieu très réactif où les COV pourront être détruits. Comme nous l'avons vu dans la partie 2.2, l'énergie déposée dans le plasma sera utilisée pour accélérer les électrons, le gaz reste à température ambiante.

Deux processus sont définis : le processus primaire et le processus secondaire, présentés sur la figure 2.6. Le processus primaire désigne les réactions dans le plasma, en particulier entre les électrons très énergétiques et les mo-

lécules du gaz. Ces réactions très rapides vont avoir lieu sur une échelle de temps de  $10^{-8}$  s pendant la décharge. Ensuite le processus secondaire désigne les réactions qui vont avoir lieu en post-décharge, entre les radicaux, les ions et les COV, sur une échelle de temps plus longue de  $10^{-3}$  s [96].

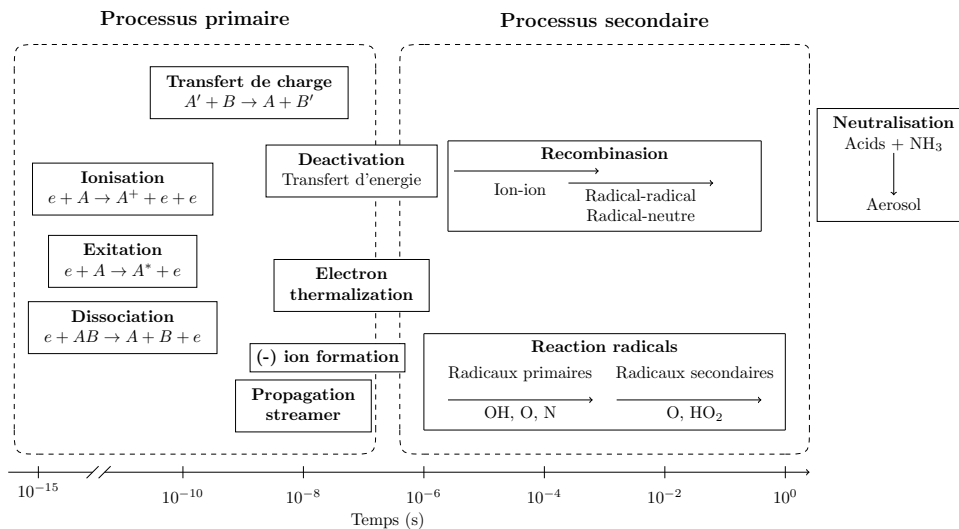


Figure 2.6 – **Processus dans une décharge électrique (d'après [96])**

### Processus primaire : formation des espèces réactives

Dans le processus primaire, plusieurs réactions bien connues peuvent se produire entre les électrons et les molécules du gaz, elles sont très rapides :

- L'ionisation par impact électronique  $e^- + A \longrightarrow A^+ + 2e^-$
- L'excitation :  $e^- + A \longrightarrow A^* + e^-$
- L'attachement électronique pour former des ions négatifs, dans les gaz électronégatifs, comme le dioxygène :  $e^- + A \longrightarrow A^-$
- La dissociation :  $e^- + AB \longrightarrow A + B + e^-$
- L'attachement dissociatif :  $e^- + AB \longrightarrow A^- + B$
- L'ionisation dissociative :  $e^- + AB \longrightarrow A^+ + B + 2e^-$

Où  $A$  et  $B$  représentent des molécules du gaz.

D'autres réactions vont avoir lieu qui ne font pas intervenir les électrons énergétiques :

- L'ionisation Penning : quand un atome ou une molécule métastable  $A$  entre en réaction avec un atome ou une molécule  $B$ , ionise  $B$  et revient à son état non excité :  $A^* + B \longrightarrow A + B^+ + e^-$ . Une condition nécessaire pour que cette réaction puisse avoir lieu, c'est que l'énergie d'excitation de  $A$  soit supérieure à l'énergie d'ionisation de  $B$ .
- Le transfert de charges :  $A^+ + B \longrightarrow B^+ + A$
- La photo-ionisation :  $h\nu + A \longrightarrow A^+ + e^-$
- Le quenching : un atome ou une molécule excité  $A^*$  qui revient à son état fondamental sans émettre des photons en transmettant son énergie à un quencheur :  $A^* + B \longrightarrow A + B^*$  (notons que le quencheur peut aussi se désexciter ou se dissocier dans un second temps).

Des processus de pertes de charge par recombinaison ont aussi lieu :

- $AB^+ + e^- \longrightarrow A + B$
- $A^+ + 2e^- \longrightarrow A + e^-$
- $A^+ + e^- \longrightarrow A + h\nu$
- $A^+ + B^- \longrightarrow A + B$

Dans les mélanges de gaz atmosphériques, formés principalement de  $N_2$  et  $O_2$ , contenant éventuellement du  $H_2O$ , les radicaux formés provenant principalement de ces molécules sont fortement réactifs.

Les réactions qui vont générer le plus d'espèces réactives sont l'excitation et la dissociation de l'oxygène moléculaire et de l'azote moléculaire.

**Azote moléculaire  $N_2$  :** A partir des réactions d'excitation des molécules d'azote, on peut former l'azote excité  $N_2^*$  :



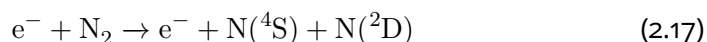
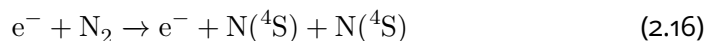
Les différents états énergétiques de l'azote sont représentés dans le tableau 2.6.

Des réactions de dissociation de l'azote conduisent à l'azote atomique dans

| Etat                             | Etat électronique  | Energie (eV) |
|----------------------------------|--|--------------|
| N <sub>2</sub>                   | N <sub>2</sub> (X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup> )           | 0,0          |
| N <sub>2</sub> (A <sub>1</sub> ) | N <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> ) ν = 0...4 | 6,22         |
| N <sub>2</sub> (A <sub>2</sub> ) | N <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> ) ν = 5...9 | 7,0          |
| N <sub>2</sub> (B)               | N <sub>2</sub> (B <sup>3</sup> Π <sub>g</sub> )                        | 7,39         |
|                                  | N <sub>2</sub> (W <sup>3</sup> Δ <sub>u</sub> )                        | 7,41         |
|                                  | N <sub>2</sub> (A <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup> ) ν = 10... | 7,8          |
|                                  | N <sub>2</sub> (B <sup>3</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> )           | 8,21         |
| N <sub>2</sub> (a')              | N <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>-</sup> )           | 8,4          |
|                                  | N <sub>2</sub> (a <sup>1</sup> Π <sub>g</sub> )                        | 8,58         |
|                                  | N <sub>2</sub> (w <sup>1</sup> Δ <sub>u</sub> )                        | 8,93         |
| N <sub>2</sub> (C)               | N <sub>2</sub> (C <sup>3</sup> Π <sub>u</sub> )                        | 11,05        |

**Table 2.6 – Énergies des états électroniques des molécules d'oxygène et de l'azote [102-104].**

trois états différents N(<sup>4</sup>S), N(<sup>2</sup>D) et N(<sup>2</sup>P) [103] :

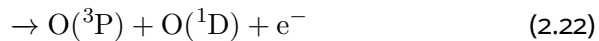
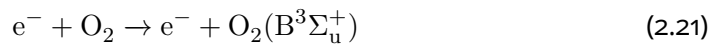
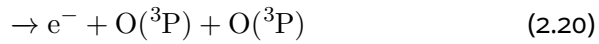
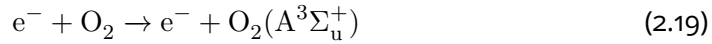


Les états excités N(<sup>2</sup>D) et N(<sup>2</sup>P) perdent leur énergie rapidement par des réactions avec les molécules du gaz et reviennent à l'état fondamental N(<sup>4</sup>S) [103].

**Oxygène moléculaire O<sub>2</sub> :** L'oxygène atomique est généré à partir des réactions de dissociation de l'oxygène moléculaire dans deux états différents : l'état fondamental O(<sup>3</sup>P) et le premier état excité O(<sup>1</sup>D).

L'oxygène atomique est produit à partir des réactions (2.20) et (2.22) à des

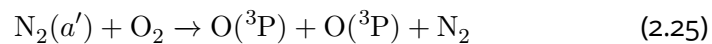
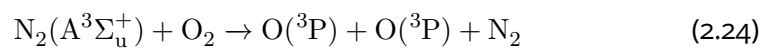
énergies respectivement égales à 5,1 eV et 7,1 eV :



En ce qui concerne l'oxygène atomique, le premier état excité, l'oxygène O(<sup>1</sup>D), est un état métastable avec une durée de vie courte qui se désexcite rapidement. Il est à la suite quenché fortement par les molécules du gaz dans la réaction (2.23) (1,97 eV) pour revenir à l'état fondamental O(<sup>3</sup>P).

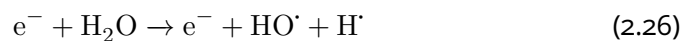


L'oxygène atomique est produit également par des réactions de quenching dissociatif avec l'azote excité :



Où N<sub>2</sub>(a') représente trois états différents : N<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup>), N<sub>2</sub>(a<sup>1</sup>Π<sub>g</sub>) et N<sub>2</sub>(w<sup>1</sup>Δ<sub>u</sub>) (tableau 2.6).

**Eau H<sub>2</sub>O :** En présence de H<sub>2</sub>O dans les mélanges de gaz, une réaction de dissociation par impact électronique a lieu pour générer le radical hydroxyle :





La production de ces espèces réactives dans le plasma est particulièrement dépendante de la fonction de distribution d'énergie des électrons. La figure 2.7 représente les processus dominants dans un plasma atmosphérique en fonction de l'énergie moyenne des électrons. En général dans les plasmas non-thermiques, où l'énergie moyenne des électrons est de l'ordre de quelques eV, les processus dominants sont la dissociation de  $O_2$  et l'excitation vibrationnelle de  $N_2$ .

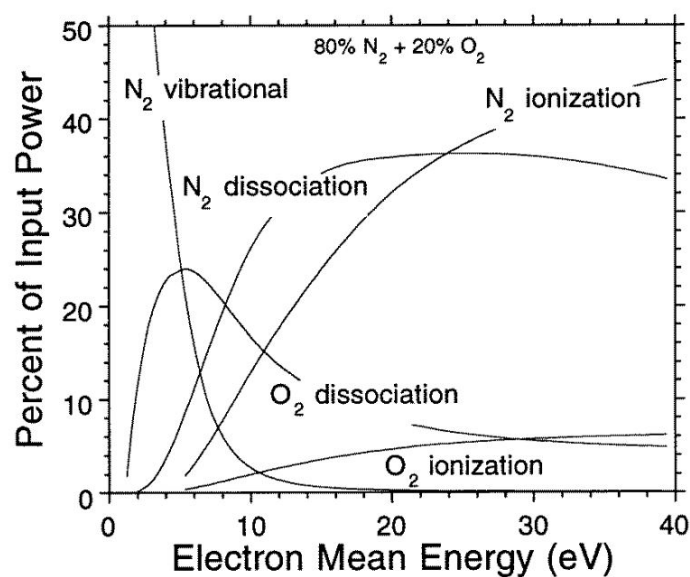
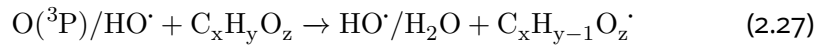


Figure 2.7 – **Dissipation de la puissance électrique dans une décharge d'air synthétique sec, montrant le pourcentage de la puissance d'entrée consommée dans les processus d'impact électronique [105]**

### Processus secondaire

L'oxygène atomique  $O(^3P)$ , le radical hydroxyle  $HO^\cdot$ , et les états excités de l'azote  $N_2^*$  sont les espèces réactives les plus importantes en phase post-décharge dans les plasmas atmosphériques. Le  $O(^3P)$  et le  $HO^\cdot$  peuvent initier des réactions d'oxydation, ils arrachent un hydrogène aux COV présents dans le plasma, comme présenté par la réaction (2.27) :



Notons que la réaction (2.27) montre la formation de radicaux hydroxyles par la réaction d'initiation qui est l'attaque d'un COV  $C_xH_yO_z$  par l'atome d'oxygène, ceci même en l'absence de  $H_2O$ . Le radical issu de la réaction (2.27) est lui-même réactif et va entrer dans d'autres processus réactionnels.

L'azote excité  $N_2^*$  peut aussi initier des réactions de dissociation des COV en post-décharge.

### Modèle cinétique

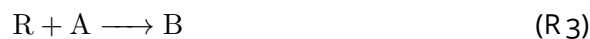
Le rôle de l'oxygène atomique dans la phase post-décharge et ses réactions avec les COV peut être décrit par un modèle cinétique.

Ce modèle permet de comparer des résultats de la dégradation d'un COV dans un plasma obtenus dans des conditions expérimentales très différentes. Ce modèle de décroissance exponentielle est décrit par l'expression suivante :

$$[COV] = [COV]_0 e^{-SED/\beta} \quad (2.28)$$

Il permet d'obtenir un facteur  $\beta$ , le coût énergétique appelé aussi l'énergie caractéristique, qui correspond à la quantité d'énergie nécessaire pour réduire la concentration du polluant d'un facteur  $1/e$ . Ce facteur est utile pour comparer dans les mêmes conditions l'efficacité de différents réacteurs pour le traitement d'un COV, ou d'un même réacteur pour différents COV, il est nécessaire de travailler à la même température afin d'assurer que les coefficients de réactions ne varient pas. Ce modèle est obtenu à partir des réactions suivantes :



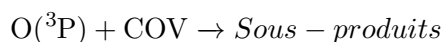


Dans ce modèle, R désigne une espèce réactive primaire, et A une molécule du gaz.

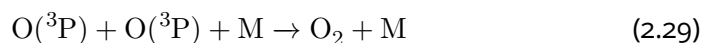
En ce qui nous concerne la réaction (R1) correspond aux réactions (2.20) et (2.22), l'espèce réactive R correspond à  $O(^3P)$ .

Dans ce modèle les réactivités du radical hydroxyle  $HO^\cdot$  et des métastables de l'azote avec les COV, ne sont pas prises en compte.

La réaction (R2) correspond à la réaction d'initiation de dégradation d'un COV :



La réaction (R3), appelée réaction de terminaison linéaire, correspond à la réaction de production d'ozone, et la réaction (R4), appelée réaction de terminaison non-linéaire, correspond à la recombinaison de l'oxygène atomique.



Dans l'étude [106], on retrouve le calcul nécessaire et les hypothèses qui ont été faites afin d'arriver à une expression du facteur  $\beta$  dépendante de la concentration initiale du polluant :

- Les espèces dans le volume de la décharge sont distribuées de manière homogène.
- La réaction de terminaison non-linéaire (R4) est négligeable devant la réaction de terminaison linéaire (R3) et la réaction d'initiation de l'oxydation (R2) en ce qui concerne la consommation de l'oxygène atomique.
- L'espèce  $R$  est en état quasi-stationnaire, elle est consommée à la même

vitesse qu'elle est produite, sa concentration reste constante dans le temps.

- Limitation à des faibles taux d'éliminations du polluant, inférieures à 40%.

A partir du calcul des constantes de vitesse dans [106], on retrouve cette équation qui permet d'exprimer le facteur  $\beta$  en fonction de la concentration initiale du polluant :

$$\beta = \frac{1}{G} \left( [X]_0 + \frac{K_3[A]}{k_2} \right) \quad (2.30)$$

Où  $G$  représente l'efficacité de production de l'espèce réactive  $R$ ,  $\frac{dR}{d(SED)}$  ( $J^{-1}$ ), c'est la concentration d'espèces  $R$  générée en fonction de la SED.  $[A]$  représente  $P_{O_2}$  la densité en  $O_2$  dans l'air ( $4,9 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ),  $k_2$  et  $k_3$  représentent respectivement les constantes de vitesse des réactions (R2) et (R3).

### **2.2.5 . Applications des plasmas non-thermiques haute pressions pour le traitement des COV**

Une des premières applications des plasmas non-thermiques date de plus de 150 ans. En 1857 W. Siemens invente les DBD dans le but de produire de l'ozone [107]. Les DBD étaient utilisées comme ozoneurs sans vraiment comprendre le processus et le fonctionnement de la décharge. Cet instrument a été utilisé pour décontaminer l'eau dans les usines de traitement. Et c'est de ce travail que provient le terme "décharge silencieuse", que l'on peut toujours retrouver dans la littérature, pour décrire les DBD. L'existence des filaments a été découverte en 1932 [108] et la première détermination de l'énergie déposée dans une DBD a été obtenue en 1943 [109].

Les études dans le but de comprendre le fonctionnement et les mécanismes des DBD débutent au début du 20ème siècle. C'est pendant les années 70s que les recherches sur les plasmas non-thermiques se sont développées, dans le but de mieux comprendre les processus chimiques et physiques pour la

production de l'ozone. Ces recherches ont permis d'élargir les domaines d'applications des DBD et de développer d'autres décharges qui produisent des plasmas hors ETL, comme les décharges couronnes, pour l'industrie.

Actuellement on retrouve les plasmas froids dans beaucoup de domaines pour des applications diverses : la synthèse de l'ammoniac [110], décontamination de l'eau [111], élaboration de biomatériaux nanostructurés [112], dans l'industrie alimentaire [113, 114], en médecine [115], pour les biofilms [116], la désactivation des virus aéroportés [117], germination des graines [118] et beaucoup d'autres applications.

Les premières applications pour le contrôle de la pollution dans les effluents gazeux ont commencé en 1984 pour le traitement des déchets toxiques militaires [119, 120].

Les études concernant diverses catégories de COV liés aux activités industrielles ou domestiques commencent un peu plus tard (1990). Dans les années 2000 les plasmas de décharge électrique commencent à être couplés à des catalyseurs pour améliorer leur efficacité. La nature des sous-produits de la dégradation des COV devient un paramètre important pour choisir le catalyseur [98]. Dans la littérature on peut trouver des études qui montrent que les plasmas non-thermiques conduisent à l'abattement du méthane [121], du toluène [122-124], du formaldéhyde [125, 126], de l'acétaldéhyde [127, 128], du propane [129], du benzène [130], du n-hexane [131-133], et beaucoup d'autres. Les décharges DC-impulsionnelles sont considérées comme les plus efficaces énergétiquement pour le traitement des COV [134]. Dans une étude publiée par **Marotta et al. (2007)** l'effet de l'alimentation électrique sur l'efficacité de dégradation du n-hexane est étudié en utilisant une décharge couronne pulsée positive et une décharge couronne continue dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats sont présentés dans l'air synthétique sec et humide contenant 500 ppm de n-hexane. Ces expériences ont montré que la décharge couronne pulsée est plus efficace que la décharge couronne à courant continu [135].

## 2.3 . Techniques de séparation membranaires

Dans cette partie on présente les généralités sur les techniques de séparation membranaire, et leur intérêt pour des applications de séparation de gaz.

### 2.3.1 . Définition

Dans la 2<sup>de</sup> édition de *Membrane Technology and Applications* [136] une membrane est définie comme étant une phase qui agit comme une barrière empêchant les mouvements de masse mais permettant le passage restreint ou régulé d'une ou plusieurs espèces à travers elle. Il peut s'agir d'un solide, d'un liquide ou même d'un gaz. C'est une interface qui contrôle le passage des espèces avec lesquelles elle entre en contact.

Les études sur les membranes datent du début du 18<sup>ème</sup> siècle, et ont été marquées par la découverte du phénomène de l'osmose par l'abbé Nollet en 1748. L'osmose est le transfert de l'eau (ou d'un solvant liquide) à travers une membrane semi-perméable, permettant le passage d'une solution diluée à une solution concentrée. La membrane permet à l'eau de la traverser mais pas aux molécules diluées dans les solutions. Ce déplacement est accompagné d'une variation de pression au niveau de la membrane, qui va voir la pression augmenter du côté de la solution concentrée jusqu'à atteindre la pression osmotique.

Cette découverte a lancé l'expérimentation sur les diaphragmes et les membranes biologiques dans les laboratoires, pour développer des théories physiques et chimiques, comme la théorie cinétique des gaz, développée par Maxwell ou la loi de Van't Hoff.

Un évènement important dans l'histoire des membranes, qui a permis la mise en oeuvre des membranes dans des processus industriels est le développement du processus de Loeb-Sourirajan.

C'est un processus qui permet de créer des membranes, appelées membranes Loeb-Sourirajan, sans défaut, à haut flux, anisotropes et applicables à l'os-

mose inverse [137]. Cette avancée a permis la désalinisation de l'eau par osmose inverse. Les premières membranes développées avec cette technique avaient un flux dix fois plus important que ceux des membranes classiques. Ce processus et de nombreuses autres techniques [138] ont été développés pour permettre la production de membranes haute-performance avec des épaisseurs qui peuvent être inférieures à  $0,1 \mu m$ .

### 2.3.2 . Différents types de membranes

Les membranes peuvent avoir différentes compositions chimiques et physiques. D'un point de vue structural, les membranes sont séparées en deux catégories : isotropes et anisotropes [139].

#### **Membranes isotropes ou symétriques**

Les membranes isotropes sont composées d'un seul type de matériau et ont une composition uniforme. Elles se subdivisent en trois catégories : macro-poreuse, dense non poreuse et électriquement chargée.

**Membrane microporeuse** C'est une membrane rigide avec des micro pores distribués de manière aléatoire au niveau de la surface. Ces pores ont des diamètres qui varient entre  $0,1$  et  $10 \mu m$ , et la séparation des molécules dépend de leurs dimensions. Elles sont très employées pour la séparation des liquides (macromolécules ou bactéries).

**Membrane dense non-poreuse** Cette membrane est formée d'un film dense, et différentes molécules sont transportées par solution-diffusion. Le transport des éléments dans cette membrane se fait sous la forme d'un gradient de potentiel chimique (concentration, pression ou champ électrique). La séparation des molécules est régie par la vitesse de leur transport à travers la membrane. Cette vitesse est déterminée par la solubilité de la molécule et

sa diffusion dans le matériel membranaire. Les membranes denses non poreuses permettent la séparation de différentes molécules avec une différence de perméabilité dans la membrane. Ces membranes sont beaucoup utilisées pour la séparation des gaz.

**Membrane électriquement chargée** C'est une membrane généralement micro poreuse, avec des espèces chargées déposées sur les parois des pores. Ces membranes séparent les espèces chargées d'une solution par un processus qui dépend de la charge au niveau des pores. Une membrane avec des pores alignés d'espèces chargées positivement est une membrane d'échange d'anions, et une membrane avec des pores contenant des espèces chargées négativement est une membrane d'échange de cations.

### Les membranes anisotropes ou composites

Les membranes anisotropes ont une composition chimique et structurale non uniforme, et sont des membranes composites. Les membranes composites sont constituées d'une surface ultra-mince où un polymère est posé sur un support plus épais et poreux (voir figure 2.8). Le support poreux est peu sélectif mais très perméable.

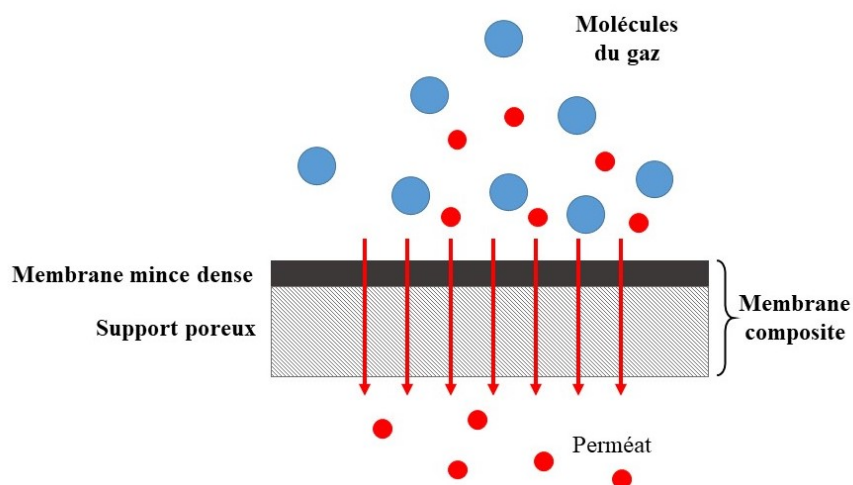


Figure 2.8 – **Membrane composite constituée d'un polymère et de son support**



Les membranes sont généralement disposées dans des modules, un assemblage d'une ou de plusieurs membranes pour le traitement de flux de gaz. Le flux en entrée désigne le flux de gaz qu'on introduit dans le module membranaire, le perméat est le flux des espèces qui traversent la membrane et le rétentat désigne le flux des espèces rejetées par la membrane.

### **2.3.3 . Théorie du transport membranaire**

Pour décrire le transport dans les membranes polymères non poreuses dans le contexte de séparation des gaz, le modèle solution-diffusion est largement accepté et utilisé. Il s'agit d'un modèle qui suppose qu'il n'y a pas de pores au niveau de la membrane et que par conséquent, la séparation résulte de la différence des taux de diffusion moléculaire des espèces traversant la membrane. Les espèces sont dissoutes à la surface de la membrane et ensuite sont transportées par diffusion dans la membrane qui est considérée comme homogène.

#### **Modèle solution diffusion**

Le modèle Solution-Diffusion est le plus utilisé pour expliquer le transport d'espèces à travers une membrane polymère [140-143]. Le calcul des coefficients de diffusion dans les polymères n'est pas facile, c'est une mesure de la fréquence de mouvement de la molécule et les dimensions de ces mouvements. C'est l'environnement de la molécule qui permet de calculer son coefficient de diffusion.

Dans cette partie on présente le modèle solution-diffusion avec ses hypothèses. Dans un polymère le transport d'une espèce se fait en trois étapes :

1. Sorption des espèces à la surface de la membrane à l'interface haute-pression (rétentat).
2. Diffusion des espèces à travers le polymère.
3. Désorption des espèces de la surface de la membrane à l'interface basse-pression (perméat).

L'étape 2 est très lente par rapport aux étapes 1 et 3. C'est donc l'étape qui limite le taux de transport à travers la membrane et le fonctionnement de celle-ci. Deux hypothèses sont établies dans le modèle solution-diffusion [144], ces hypothèses vont servir pour trouver les coefficients de diffusion dans la membrane :

- Le gaz est en équilibre avec l'interface de la membrane avec qui il est en contact. Cela implique que le gradient de potentiel chimique est continu à travers la membrane. Les vitesses d'adsorption et de désorption à l'interface de la membrane sont plus importantes que la vitesse de diffusion à travers la membrane.
- En présence d'un gradient de pression, la pression à travers la membrane est constante, égale au maximum de pression appliqué.

Ces hypothèses sont schématisées sur la figure 2.3.3. On travaille toujours dans un régime permanent où les variables sont constantes dans le temps.

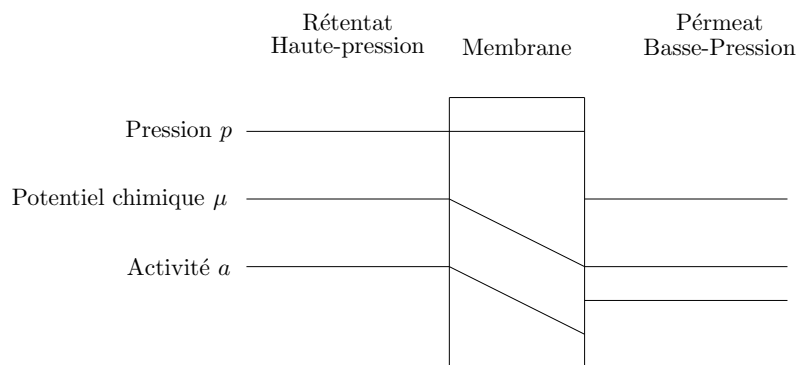


Figure 2.9 – **Variation du potentiel chimique, de la pression et de l'activité dans le module membranaire.**

Plusieurs forces motrices peuvent être à l'origine du transport des molécules à travers une membrane : un gradient de température, un gradient de concentration, un gradient de pression, et un gradient de potentiel électrique. Toutes ces forces sont liées et peuvent être représentées par un gradient de potentiel chimique. Le mouvement des molécules à travers la membrane est en effet dû à un gradient de potentiel chimique. Le potentiel chimique est ex-

primé de la manière suivante :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) + \int_{p_i^0}^p \nu_i dp - \int_{T_{ref}}^T S_i dT + z_i F \Phi \quad (2.31)$$

Où  $\mu_i^0$  représente le potentiel chimique pur de  $i$  à une pression de référence  $p_i^0$ , définie comme la pression de vapeur saturante du composant  $i$ .  $a_i$  représente l'activité, exprimée par la relation,  $a_i = \gamma_i c_i$ , où  $\gamma_i$  représente le coefficient d'activité, et  $\nu_i$  représente le volume molaire d'une espèce  $i$ . Les deux derniers termes représentent l'entropie  $S$  en fonction de la variation de température  $dT$ , et les variations liées au potentiel électrique  $z_i F \Phi$ .

Dans notre cas, on ne considère que les gradients de pression et de concentration, ce qui nous permet d'éliminer les deux derniers termes de l'équation (2.31) pour obtenir l'expression suivante du potentiel chimique :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) + \int_{P_{ref}}^P \nu_i dP \quad (2.32)$$

Trois situations peuvent alors exister qui contrôlent le transport d'une espèce à travers la membrane [145] :

1. Gradient de pression, aucun gradient de concentration.
2. Gradient de concentration, aucun gradient de pression.
3. Coexistence d'un gradient de pression et d'un gradient de concentration.

On considère la troisième situation avec des gradients de concentration et de pression. La pression au niveau du rétentat, le côté haute-pression, est égale à  $p'$  et la pression au niveau du perméat, le côté basse-pression, est égale à  $p''$ . Les concentrations sont exprimées par  $c_0$  et  $c_l$  respectivement au niveau du rétentat et du perméat.

La membrane est considérée comme incompressible, le volume ne varie pas en fonction de la pression, et le potentiel chimique est exprimé de la manière

suivante :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i c_i) + \nu_i(p' - p_i^0) \quad (2.33)$$

Où  $p'$  représente la pression appliquée à la membrane du côté haute pression.

Pour exprimer le transport des espèces à travers la membrane, le flux d'un composant  $i$  en régime permanent peut être décrit par la loi de Fick :

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (2.34)$$

Où  $J_i$  représente le flux massique du composant  $i$  ( $\text{g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ ),  $D_i$  représente son coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), et  $\frac{dc_i}{dx}$  représente le gradient de concentration du composant  $i$  au niveau de la membrane. Pour retrouver le flux  $J_i$  à travers la membrane, on commence par exprimer la loi de Fick en fonction du potentiel chimique :

$$J_i = L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (2.35)$$

$L_i$  représente un coefficient de proportionnalité.

On remplace l'équation 2.33 dans l'équation 2.35 :

$$J_i = -L_i \frac{d(\mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i c_i) + \nu_i(p' - p_i^0))}{dx} \quad (2.36)$$

On obtient alors une relation entre le flux de l'espèce  $i$  et son gradient de concentration :

$$J_i = -\frac{RTL_i}{c_i} \frac{dc_i}{dx} \quad (2.37)$$

La relation (2.37) nous permet de définir le coefficient de diffusion d'un composant  $i$  dans une membrane à partir de la loi de Fick comme une fonction de  $c_i$  la concentration du composant dans le rétentat :

$$D_i = \frac{RTL_i}{c_i} \quad (2.38)$$

Ensuite on intègre l'équation (2.37) sur l'épaisseur  $l$  de la membrane, pour exprimer le flux d'un composant  $i$  dans la membrane :

$$J_i = D_i \frac{(c_{i0} - c_{il})}{l} \quad (2.39)$$

Pour développer cette expression, on rappelle qu'on a établi une hypothèse qui suppose que l'interface de la membrane est en équilibre avec le gaz de chaque côté.

$$\mu_{i0}^m = \mu_{i0}^G \quad (2.40)$$

$$\mu_{il}^m = \mu_{il}^G \quad (2.41)$$

Le terme  $G$  désigne la phase gazeuse et  $m$  désigne la membrane.

On s'intéresse alors à exprimer le potentiel chimique au niveau du rétentat.

Dans le gaz, qui est compressible, une variation de pression induit une variation du volume, on exprime alors le volume molaire  $\nu_i$  en fonction de la pression  $\frac{RT}{P}$  dans la relation (2.32). Le potentiel chimique dans le gaz peut s'exprimer de la manière suivante :

$$d\mu_i^G = \mu_i^0 + RT \ln(\gamma_i c_i) + RT \ln \left( \frac{p'}{p_i^0} \right) \quad (2.42)$$

Les potentiels chimiques (2.42) et (2.32) dans le rétentat et à l'interface de la membrane sont égaux :

$$\begin{aligned}\mu_{i0}^G &= \mu_{i0}^m \\ \mu_i^0 + RT \ln \left( \frac{p'}{p_i^0} \right) + RT \ln(\gamma_{i0}^G c_{i,0}) &= \mu_i^0 + \nu_{i,0}(p' - p_i^0) + RT \ln(\gamma_i c_i)^m \\ RT \ln \left( \frac{p'}{p_i^0} \right) + RT \ln(\gamma_{i0}^G c_{i,0}) - RT \ln(\gamma_i c_i)^m &= \nu_{i,0}(p' - p_i^0) \\ \frac{\gamma_{i0}^G c_{i,0}}{(\gamma_i c_i)^m} &= \frac{p_i^0}{p'} e^{\frac{\nu_{i,0}}{RT}(p' - p_i^0)} \\ c_i^m &= \frac{\gamma_{i0}^G}{\gamma_i^m} \frac{p' c_{i,0}}{p_i^0} e^{-\frac{\nu_{i,0}}{RT}(p' - p_i^0)}\end{aligned}$$

Le terme exponentiel est proche de 1, même pour les pressions très grandes. Le terme  $c_{i0}p'$  correspond à la pression partielle  $p'_i$  de  $i$  dans le rétentat. La concentration à l'interface de la membrane s'exprime alors de la manière suivante :

$$c_{i0}^m = \frac{\gamma_i^G}{\gamma_i^m} \frac{p'_i}{p_i^0} \quad (2.43)$$

Cette relation nous permet de retrouver le coefficient de solubilité  $S_i$  :

$$S_i = \frac{\gamma_i^G}{\gamma_i} \frac{1}{p_i^0} \quad (2.44)$$

Et exprimer la concentration de  $i$  de la manière suivante :

$$c_{i0}^m = S_i p'_i \quad (2.45)$$

Le même calcul effectué à l'interface membrane/basse-pression permet d'obtenir la concentration de  $i$  dans la membrane à l'interface membrane/perméat :

$$c_{il}^m = S_i p''_i \quad (2.46)$$

Ces deux expressions de concentrations peuvent être utilisées pour dé-

terminer la loi de Fick en fonction des pressions partielles :

$$J_i = S_i D_i \frac{p_i' - p_i''}{l} \quad (2.47)$$

Cette relation permet de définir le coefficient de perméabilité  $P_i = S_i D_i$ , généralement exprimé en Barrer ( $(10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm})/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm} \cdot \text{Hg})$ ), une propriété fondamentale des matériaux polymères [146]. Où  $D$  représente le coefficient de diffusion ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) et  $S$  représente le coefficient de solubilité ( $\text{cm}^3(\text{STP})/(\text{cm}^3 \cdot \text{cm} \cdot \text{Hg})$ ) [147]. Le flux d'une molécule dans une membrane est exprimé en fonction de la perméabilité de la membrane, le gradient de pression partielle et est inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane.

$$J_i = P_i \frac{p_i' - p_i''}{l} \quad (2.48)$$

Cette relation montre aussi que c'est le gradient de pression partielle, et non le gradient de pression totale, qui représente la force motrice dans le transport membranaire. En théorie, même s'il n'existe pas de gradient de pression, si le perméat et le rétentat sont tous les deux maintenus à pression atmosphérique, un gradient de pression partielle peut exister et le transport membranaire va avoir lieu. Cette manière de retrouver l'équation de diffusion permet de comprendre les hypothèses et implications de ce modèle, et aussi le fait que l'absorption d'une espèce au niveau de la membrane dépend de sa pression partielle, et non de la pression totale.

### **Transport dans une membrane poreuse**

Dans une membrane poreuse le modèle Solution-Diffusion n'est plus valable pour décrire le transport des espèces. On doit définir plusieurs modes de transport car aucune théorie unifiée équivalente au modèle solution-diffusion n'a été développée pour le transport dans les membranes microporeuses.

Quand le diamètre des pores est largement supérieur au libre parcours moyen d'une espèce, on retrouve un flux *Hagen-Poiseuille*. À pression atmo-

sphérique, le libre parcours moyen des gaz courants est compris entre 500 et 2000 Å [136]. Le transport est régi par l'écoulement d'un fluide à travers les pores et le mécanisme prédominant est la collision moléculaire gaz-gaz [148]. Dans le cas où les dimensions des pores sont supérieures aux dimensions des molécules, mais inférieures au libre parcours moyen de ces molécules, on retrouve le régime Knudsen. Les molécules de gaz qui diffusent voient plus de collisions avec les parois des pores qu'avec d'autres molécules de gaz. La diffusion Knudsen est accompagnée d'un phénomène d'adsorption aux surfaces, où à chaque collision avec les parois, les molécules de gaz sont adsorbées puis désorbées et continuent leur diffusion dans une direction aléatoire [148, 149].

Finalement on s'intéresse aux membranes avec des dimensions de pores très petites (5-10 Å), les molécules sont séparées par tamisage moléculaire, permettant seulement aux espèces avec un diamètre inférieure à celui des pores de traverser [136].

#### **2.3.4 . Modèle de résistances en série et couches limites**

Certains facteurs peuvent limiter la diffusion des espèces à travers la membrane, par exemple les couches limites diffusionnelles.

Les couches limites sont dues au phénomène de polarisation de concentration sur les surfaces des membranes. Ce phénomène est non-négligeable pour les membranes de forte sélectivité, où des gradients de concentration existent des deux côtés de la membrane. Cette polarisation de concentration réduit le gradient de concentration d'une espèce sur la membrane, ce qui va aussi réduire le flux de l'espèce à travers la membrane.

Ce phénomène commence à apparaître dès que la membrane est très perméable et sélective, et entraîne une diminution de l'efficacité de séparation de la membrane.

En effet, du fait que la membrane retient certains composants du gaz, une accumulation d'espèces aura lieu au niveau de la surface. Ceci a pour conséquence que la concentration au niveau de la surface est plus importante que



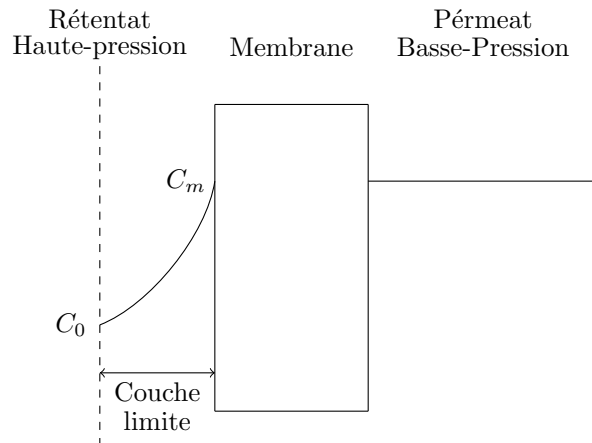


Figure 2.10 – **Représentation de la couche limite et du gradient de concentration au niveau de la surface de la membrane.**

la concentration au niveau du rétentat. Une rediffusion de molécules va donc avoir lieu dans la couche limite de la membrane par un mécanisme de diffusion moléculaire (de type Fick). Un régime stationnaire est alors atteint entre ce courant de rediffusion et l'accumulation de molécules, pour obtenir un gradient de concentration entre le rétentat et la surface de la membrane (voir figure 2.10). Cette couche a une épaisseur de quelques dizaines à quelques centaines de  $\mu$ . Ce phénomène conduit à une réduction de la perméabilité effective de la membrane.

C'est un phénomène réversible, qui cesse quand l'opération se termine. Il faut alors supposer que les espèces ne traversent pas que la membrane, mais aussi une série de résistances. Par une équivalence à un circuit électrique on peut exprimer le coefficient de transfert de masse  $K$  de la manière suivante [150] :

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_p} \quad (2.49)$$

Le coefficient  $k$  ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) représente la résistance globale au transfert de masse. Les indices  $p$  et  $r$  désignent les couches limites au niveau du perméat et du rétentat, et l'indice  $m$  désigne la membrane. En général il n'existe pas de gradient de concentration dans le perméat, sauf si un gaz de balayage est utilisé. Les membranes utilisées dans cette étude sont composites, constituées d'un

support et d'un polymère, le coefficient de transfert de masse à travers la membrane est exprimé par :

$$\frac{1}{k_m} = \frac{1}{k_p} + \frac{1}{k_s} \quad (2.50)$$

### 2.3.5 . Applications pour la séparation des gaz

Dans cette partie, nous exposerons brièvement les applications des membranes pour la séparation des gaz [151].

Les procédés de séparation à base de membranes présentent divers avantages par rapport aux technologies de séparation conventionnelles, notamment faible consommation d'énergie, simplicité, rentabilité, haut degré de sélectivité, facilité de mise à l'échelle, et possibilité de les combiner avec d'autres procédés [152].

Les technologies basées sur la séparation des gaz offrent une solution efficace pour séparer sélectivement les gaz et vapeurs concentrés et sont aujourd'hui largement utilisées dans diverses industries pour le traitement des gaz [153] (voir tableau 2.7). Ces applications sont motivées par deux raisons différentes : la récupération de certains polluants comme les composés halogénés par exemple, et la réduction des taux de pollution.

| Séparation  | Applications   |
|---|--|
| H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>                    | Récupération H <sub>2</sub> à partir d'un gaz de purge d'ammoniac          |
| H <sub>2</sub> /CO                                | Ajustement des syngas  |
| H <sub>2</sub> /hydrocarbures                     | Purification H <sub>2</sub>  |
| O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>                    | Génération du N <sub>2</sub> , production d'air enrichi par O <sub>2</sub> |
| CO <sub>2</sub> /hydrocarbures (CH <sub>4</sub> ) | Adoucissement du gaz naturel   |
| H <sub>2</sub> O/hydrocarbures (CH <sub>4</sub> ) | Déshydratation du gaz naturel  |
| H <sub>2</sub> S/hydrocarbures                    | Traitement des gaz acides  |
| He/hydrocarbures                                  | Séparation de l'hélium   |
| He/N <sub>2</sub>                                 | Purification He  |
| Hydrocarbures/air                                 | Dépollution  |
| H <sub>2</sub> O/air                              | De-humidification de l'air   |

**Table 2.7 – Principales applications industrielles de la séparation des gaz par membrane (d'après [154])**

Les techniques de séparation membranaires ont gagné en reconnaissance et en popularité au cours des dernières décennies. Leur première application pour la séparation des gaz était la séparation de l'hydrogène de l'ammoniac [142, 155].

Dans les procédés industriels de séparation des gaz, l'application d'un gradient de pression se fait à un prix important en termes d'investissement et de consommation d'énergie [156]. Pour des raisons économiques, l'optimisation des systèmes de séparation doit alors se faire au niveau du choix de la composition de la membrane pour qu'elle soit adaptée aux molécules à séparer. La membrane doit être aussi fine que possible, car le taux de transport d'une espèce à travers une membrane est inversement proportionnel à l'épaisseur de la membrane, et il est largement admis qu'une membrane mince conduit généralement à un flux élevé, en raison d'une faible résistance au transport [157]. Une membrane doit aussi être chimiquement, mécaniquement et thermiquement stable. Le matériel de la membrane ne doit pas réagir avec les composants du mélange et doit être inerte par rapport au flux de gaz. Il doit également être tolérant à la biodégradation et doit idéalement pouvoir fonctionner dans une large gamme de conditions de pH pour des séparations en milieu liquide [158]. Pour cette raison les membranes inorganiques gagnent en importance dans les applications industrielles en raison de leur excellente résistance thermique et mécanique comparée à celles des membranes polymères [159]. L'optimisation du système peut se faire aussi par ce qu'on appelle le pompage chimique, où la diminution du potentiel chimique est obtenue par la dilution du perméat en utilisant un gaz de balayage, appelé sweep gas [160].

L'utilisation de membranes élastomères hautement perméables, comme le silicone, permet d'obtenir des sélectivités de composés organiques par rapport aux gaz permanents de l'ordre de 20 à 100 [142]. La membrane la plus efficace pour la séparation des COV est la membrane en caoutchouc de silicone polydiméthylsiloxane (PDMS) comme couche supérieure sélective couplée à un support poreux. De plus elle présente une stabilité excellente [159]. Elle a

été utilisée avec différents supports poreux comme le PES [161, 162], PEI [163], et PSF [164] par exemple. Le PDMS a été le plus largement utilisé pour la séparation d'une variété de COV tels que l'acétone [165, 166], le toluène [167], le chlorure de méthyle [168] et le benzène [169].

### **2.3.6 . Couplage des techniques de séparation membranaires à des procédés d'oxydation**

Comme pour d'autres techniques de séparation, les membranes sont couplées à des processus d'oxydation complémentaires. Plusieurs études publiées par **Gérardin et al.**, présentent le couplage d'une technique de séparation membranaire à un procédé d'oxydation par photocatalyse. Dans ces études, un réacteur hybride est utilisé, intégrant un processus de séparation membranaire suivi d'un processus photocatalytique, où le compartiment perméat du réacteur membranaire est exploité comme espace dédié à la réaction chimique. Cette configuration de couplage est rarement employée, en effet il est plus courant d'avoir un réacteur hybride intégrant une étape réaction chimique suivie d'une étape séparative, où le catalyseur est placé dans l'espace rétentat ou à la surface de la membrane côté rétentat [170].

Dans ces articles il est montré par des résultats expérimentaux et par la modélisation que ce couplage est très efficace pour le traitement du toluène [171] et du n-hexane [160]. Ces études montrent aussi une réduction significative de la puissance nécessaire pour atteindre des rendements élevés avec une réduction de génération de sous-produits toxiques par photocatalyse pour le cas du toluène. Le couplage permet aussi d'obtenir des rendements importants en réduisant les gradients de pression nécessaires.

En effet la réaction de décomposition d'un COV dans le compartiment perméat va conduire à l'apparition d'une force motrice transmembranaire par la réduction du potentiel chimique du composé d'intérêt et donc contribuer à son transfert du rétentat vers le perméat. Cette "pompe chimique" doit en principe permettre d'éviter ou de restreindre le recours à la compression ou à la mise sous-vide des compartiments du module.

Par ailleurs, l'étape séparative va permettre d'intensifier la réaction photocatalytique par l'augmentation des temps de séjour et de limiter la présence de sous-produits de réaction dans l'effluent de sortie. La présence de la membrane va en effet piéger les sous-produits dans le compartiment perméat, où ils vont être oxydés pendant un temps plus long. Ceci est nommé "effet trap".

Ces études [160, 171] ont alors mis en évidence un "effet trap", où le couplage de ces deux techniques, séparation membranaire et oxydation photocatalytique, permet d'intensifier la séparation et la décomposition d'un COV, et conduit à limiter la formation de sous-produits dans l'effluent traité.

De plus, ces études ont permis l'étude des configurations du modèle hybride de couplage avec différents paramètres de fonctionnement. Les modes de fonctionnement, avec un flux parfaitement agité dans les compartiments rétentat et perméat, et avec un flux piston dans les compartiments rétentat et perméat en contre-courant, sont présentés sur la figure 2.11.

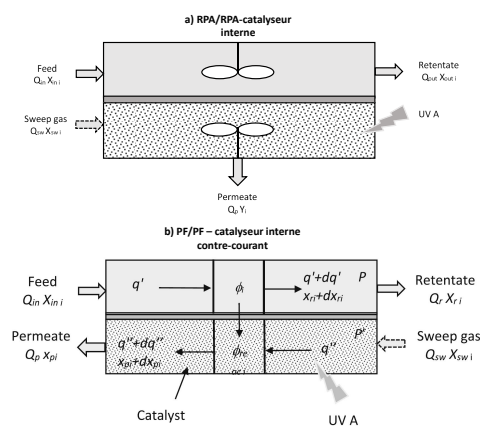


Figure 2.11 – **Fonctionnement du module en mode parfaitement agité (RPA) au rétentat et au perméat (a) et en mode contre-courant au rétentat et au perméat (b)**

Ces modules sont caractérisés par l'arrangement des flux qui circulent dans les deux compartiments, le gradient des pressions, et le rendement de la membrane. Dans ces études la configuration piston/piston apparaît plus performante car elle est moins énergivore.

Le couplage à la photocatalyse nous servira de comparaison pour valider notre système de couplage plasma/membrane qui sera présenté dans le dernier chapitre de ce manuscrit .



## 3 - Matériel et méthodes

Ce chapitre décrit les dispositifs expérimentaux et l'ensemble des diagnostics utilisés pour caractériser le plasma et analyser les effluents de gaz traités au cours de cette thèse. On présentera les différents réacteurs et alimentations électriques utilisés ainsi que les diagnostics pour les mesures électriques et les instruments de mesure pour les analyses de gaz. Pour finir on présentera les protocoles expérimentaux utilisés pour obtenir les résultats qui seront exposés dans les chapitres suivants.

### 3.1 . Dispositif expérimental pour l'étude de dégradation des COV

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la dégradation des COV par plasmas non-thermiques est schématisé sur la figure 3.1. Il est composé d'un réacteur plasma, d'un système de génération de COV, et d'une série d'analyseurs en sortie du plasma pour la détection de l'ozone, des COV et de leurs sous-produits. Un système est installé pour évacuer l'air traité à la fin du circuit.

Les alimentations électriques, utilisées pour générer le plasma, sont installées dans une cage de Faraday. Deux sondes sont connectées à un oscilloscope pour les mesures de tension et de courant dans le réacteur.

Les connections entre le réacteur et les instruments d'analyse sont faites par des tubes en verre ( $d_i = 4$  mm,  $e = 1$  mm), et les connections entre le système de génération des COV et le réacteur sont des tubes en PFA (perfluoroalkoxy) ( $d_i = 3,16$  mm,  $e = 1,57$  mm).

### 3.2 . Système de génération des COV



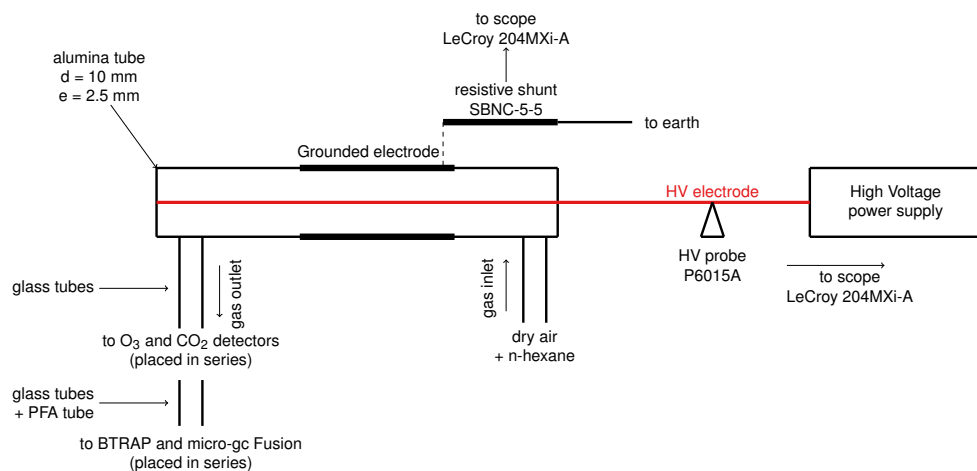


Figure 3.1 – **Schéma du dispositif expérimental.**

Le système de génération des mélanges gazeux se trouve en amont du réacteur. Deux instruments sont utilisés dans ce travail de thèse pour contrôler les débits allant jusqu'à 1 L/min : le diluteur de gaz GasMix™ Zephyr (Aly-Tech, Juvisy, France) pour des mélanges de n-hexane à faibles concentrations (< 50 ppm (parties par million)), et des débitmètres massiques de Brooks Instrument pour les autres mélanges. Les gaz atmosphériques sont, soit de l'air synthétique ( $N_2 = 80\%$ ,  $O_2 = 20\%$ ,  $CO_2$  et  $CO < 0.5$  ppm,  $C_nH_m < 100$  ppb,  $H_2O < 2$  ppm, Air Liquide), soit de l'azote synthétique ( $O_2 < 2$  ppm,  $C_nH_m < 0.5$  ppm,  $H_2O < 3$  ppm, Air Liquide).

Pour la génération des mélanges d'air ou d'azote contenant du n-hexane, on utilise respectivement une bouteille calibrée air/n-hexane (500 ppm, mélange crystal, Air Liquide) ou une bouteille calibrée  $N_2$ /n-hexane (500 ppm, mélange crystal, Air Liquide).

Pour la génération des mélanges contenant du dichlorométhane, on utilise une bouteille calibrée air/dichlorométhane (500 ppm, mélange crystal, Air Liquide) qu'on va diluer dans l'azote synthétique pour obtenir des mélanges avec des concentrations en  $O_2$  différentes.

Pour la génération des mélanges contenant du formaldéhyde, nous avons utilisé un système de vaporisation, formé d'une enceinte en pyrex double paroi

contenant de la poudre de para-formaldéhyde. L'enceinte est placée dans un bain thermostatique chauffé à une température donnée par un thermofluide (SilOil, HUBER PETER). La décomposition thermique du para-formaldéhyde permet d'obtenir du formaldéhyde gazeux, et le choix de la température détermine la valeur de la concentration obtenue. Le  $\text{CH}_2\text{O}$  gazeux obtenu est ensuite entraîné par l'air dans le réacteur. Ce système est équipé d'une seconde voie, qui ne passe pas par le récipient contenant la poudre, ce qui permet des mesures dans l'air propre.

### 3.3 . Réacteurs

Deux réacteurs ont été utilisés dans la thèse : une décharge à barrière diélectrique (DBD) (voir figure 3.2) et un réacteur Packed-Bed (PB) (voir figure 3.3).

Les réacteurs ont une géométrie fil-cylindre, avec une électrode en tungstène ( $d_e = 1 \text{ mm}$ ) placée dans l'axe central du diélectrique reliée à la source haute tension pulsée, et avec une électrode à la masse, qui est une bande de cuivre adhésive de 5 cm, fixée à l'extérieur du diélectrique sur toute la surface. Le tube est en alumine pour la DBD ( $d_i = 10 \text{ mm}$ ,  $e = 2,5 \text{ mm}$ ,  $\epsilon_r = 9$ ) et en verre pour le PB ( $d_i = 20 \text{ mm}$ ,  $e = 2,5 \text{ mm}$ ,  $\epsilon_r = 5$ ).

Le réacteur PB, présenté sur la figure 3.3, est rempli de billes d'alumine, ou de billes en verre de même dimensions ( $d = 1,7 \text{ mm}$ ) mais avec des propriétés de surface différentes. Ces billes sont maintenues dans le réacteur par deux plaques en mousse d'alumine trouées pour permettre le passage de l'air sans causer de surpressions. Les caractéristiques des billes utilisées sont présentées dans le tableau 3.1.

La DBD est générée dans un volume de  $3,9 \text{ cm}^3$ . Dans le cas du PB on définit deux volumes, le volume total du réacteur, correspondant au volume interne du tube entre les deux électrodes, et le volume utile du réacteur, qui est le volume précédent auquel on a soustrait le volume des billes. Ce dernier

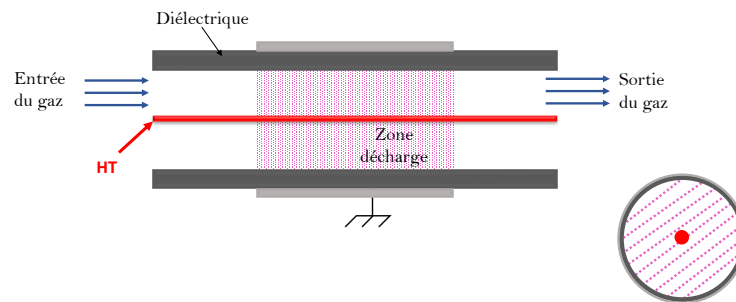


Figure 3.2 – **Schéma d'une DBD.**



Figure 3.3 – **Schéma d'un réacteur Packed-Bed rempli de billes d'alumine.**

|         | $d$ (mm) | densité (g/ml)    | $V_{pores}$ (ml/g) | $\epsilon_r$ |
|---------|----------|-------------------|--------------------|--------------|
| Alumine | 1,7      | 0,54              | 0,84               | 9            |
| Verre   | 1,7      | $2 \cdot 10^{-3}$ | X                  | 5            |

**Table 3.1 – Caractéristiques des billes utilisées dans les réacteurs PB.**

permet de calculer le temps de passage à travers le réacteur. Le réacteur PB utilisé a un volume total de  $15,6 \text{ cm}^3$  et un volume utile de  $5,5 \text{ cm}^3$ . Les dimensions des deux réacteurs sont présentées dans le tableau 3.2.

|     | $l$ (cm) | Diélectrique | $d_i$ (mm) | $e$ (mm) | Électrode | $d_e$ (mm) | $V$ (cm <sup>3</sup> ) | $\varepsilon$ |
|-----|----------|--------------|------------|----------|-----------|------------|------------------------|---------------|
| DBD | 5        | Alumine      | 10         | 2,5      | Tungstène | 1          | 3,9                    | 9             |
| PB  | 5        | Verre        | 20         | 2,5      | Tungstène | 1          | 5,5                    | 5             |

**Table 3.2 – Les dimensions des réacteurs utilisés.**

Dans le cas de la DBD, deux pièces en Delrin (polyoxyméthylène  $\text{CH}_2\text{O}$ )<sub>n</sub> à l'entrée et à la sortie du réacteur ferment le tube et soutiennent l'électrode centrale. En ce qui concerne le réacteur PB, il s'agit de deux pièces de même géométrie en Peek (polyétheréthercétone).

### 3.4 . Alimentations électriques

Deux alimentations électriques sont utilisées dans ce travail de thèse dans le but d'étudier l'influence de la forme de l'impulsion de tension sur l'élimination du n-hexane. Ces générateurs ont été développés au LPGP, et permettent d'obtenir des impulsions haute-tension de plusieurs dizaines de kV.

La première alimentation, désignée comme étant l'alimentation  $A_1$  dans la suite du manuscrit, génère des impulsions de haute-tension de forme semi-sinusoidale, et la deuxième alimentation, désignée comme étant l'alimentation  $A_2$ , génère des impulsions de haute-tension de forme «carrée».

Ces impulsions, présentées sur la figure 3.4, vont alimenter l'électrode haute-tension.

Les deux impulsions sont caractérisées par des temps de croissance différents. Le temps de croissance correspond au passage de 10 et 90% de la valeur crête de la tension. Nous obtenons ainsi  $t_1 = 100$  ns pour  $A_1$ , et  $t_2 = 25$  ns pour  $A_2$ .

En effet les propriétés des streamers dépendent de la forme de l'impulsion de tension appliquée, en particulier le temps de croissance. Ce paramètre détermine la tension de claquage du gaz et l'énergie des électrons au moment de la création des streamers. Avec un temps de croissance court, les électrons accélérés dans le gaz dans l'avalanche électronique acquièrent plus d'énergie

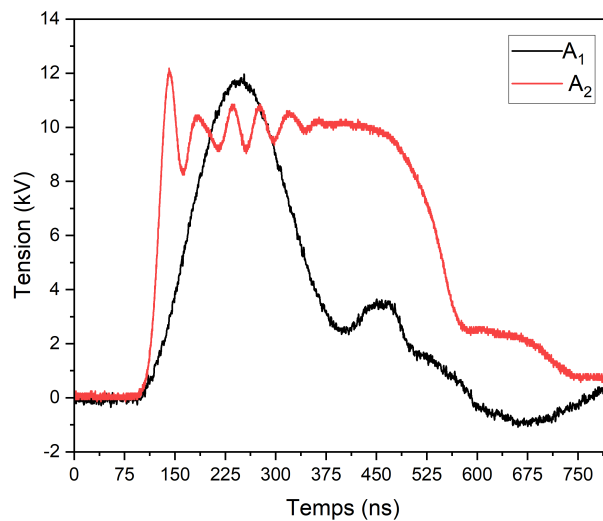


Figure 3.4 – **Impulsions de tension générées par A<sub>1</sub> (en noir) et A<sub>2</sub> (en rouge).**

avant l'initiation du streamer. Le claquage du gaz aura aussi lieu à une tension plus importante, ce qui va limiter la création d'avalanches secondaires car la majorité des électrons sont accélérés au même moment [172]. Les électrons à la tête du streamer seront plus énergétiques et le champ local  $E/n$  créé dans le plasma sera lui aussi plus important. Le courant généré par des temps de croissance courts sera plus important en amplitude mais avec une durée plus courte [173]. Cette augmentation du champ local peut améliorer l'efficacité du plasma et peut influencer les processus d'élimination des COV.

Sur la figure 3.5 sont présentés les signaux de courant et de tension pour les deux alimentations dans les mêmes conditions expérimentales, pour un débit de 0,5 L/min et une fréquence de répétition de 500 Hz, dans un mélange de 25 ppm de n-hexane dans l'air. Comme expliqué ci-dessus, la tension de claquage du gaz est plus importante pour un temps de croissance plus court, égale à 11,5 kV avec A<sub>1</sub> et à 17 kV avec A<sub>2</sub>. La mesure du courant total, sur la figure 3.5, 12.6 ns pour A<sub>1</sub> et 26 ns pour A<sub>2</sub>, montre que la durée sur laquelle le courant est produit est plus courte avec A<sub>2</sub>.

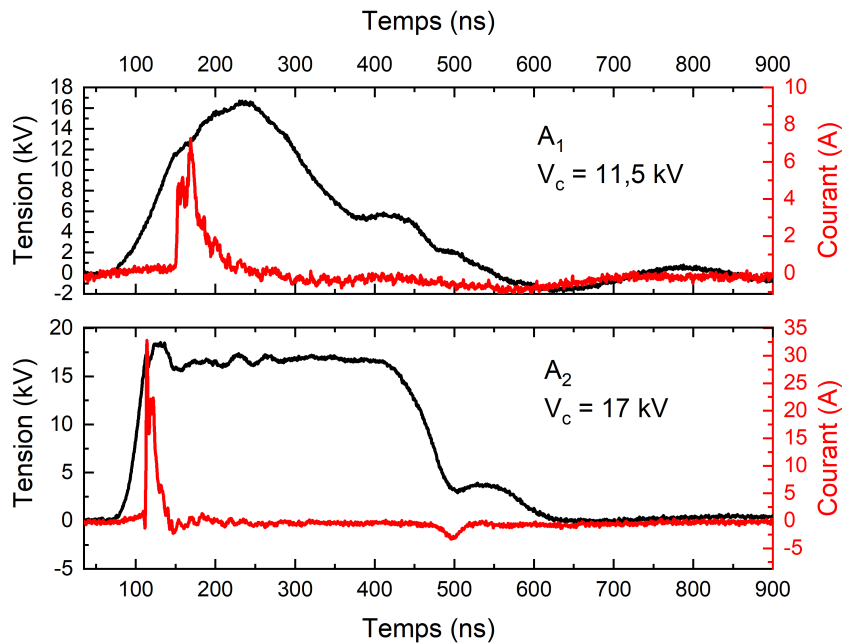


Figure 3.5 – **Comparaison des impulsions de tension et de courant dans l'air avec 25 ppm de n-hexane pour une tension appliquée de 24 kV une  $SED = 228$  J/L pour  $A_1$  et pour une tension appliquée de 17,8 kV une  $SED = 330$  J/L pour  $A_2$  à un débit de 0,5 L/min et une fréquence de répétition de 500 Hz.**

L'alimentation  $A_1$  fonctionne sous le principe de découpage d'une tension continue qui est ensuite amplifiée. Une source primaire est utilisée pour générer une tension continue variable allant jusqu'à 400 V. Cette tension est découpée par un transistor et est ensuite transmise à un transformateur qui va l'amplifier par un rapport de 75 pour générer des impulsions de tension de plusieurs dizaines de kV. Le principe de fonctionnement est expliqué en détail dans d'autres études [174].

L'alimentation  $A_2$  permet de générer des impulsions de tension du même ordre de grandeur que l'alimentation  $A_1$  mais avec une forme carrée. Cette alimentation a été conçue spécialement pour cette étude pour observer l'effet de l'impulsion de tension (temps de croissance) sur l'efficacité de la décharge pour le traitement du n-hexane. La tension maximale pouvant être atteinte est 30 kV pour une fréquence de répétition maximale de 5 kHz.

Cette tension continue est générée par une alimentation primaire qui alimente le pulseur commandé par des drivers. Le pulseur est constitué de deux étages, haut et bas, chacun contient 30 transistors MOSFET en série. Les drivers de MOSFET sont alimentés par une tension DC de 100 V, ils génèrent les signaux de commande pour contrôler les étages du pulseur. Les paramètres temporels des signaux de commande peuvent être réglés avec un générateur d'impulsions (Stanford DG645). Le principe de fonctionnement est schématisé sur la figure 3.6.

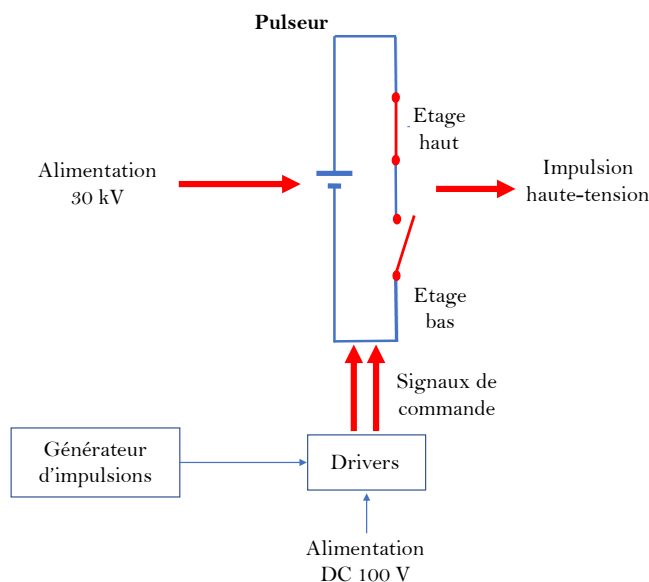


Figure 3.6 – **Schéma simplifié du générateur d'impulsion.**

Les drivers génèrent deux signaux de commande, chaque signal commande un étage, pour découper la tension continue de 30 kV et générer des impulsions haute-tension.

Chaque étage a deux états de fonctionnement : ouvert ou fermé. Quand un étage est ouvert, les transistors sont bloqués et le courant ne circule pas, et quand un étage est fermé, les transistors sont saturés et le courant passe dans le circuit. Pour fermer un étage et saturer les transistors, une tension de

commande  $V_{cr}$  égale à 15 V, est appliquée sur les transistors, et quand cette tension chute à 0 les transistors sont bloqués, le courant ne passe plus.

Si l'étage haut est ouvert et l'étage bas est fermé, le signal en sortie du pulseur est à la masse (0 V), et si l'étage haut est fermé et l'étage bas est ouvert, le signal en sortie est égal au signal en entrée du pulseur.

Trois étapes sont nécessaires pour transformer le signal de l'alimentation

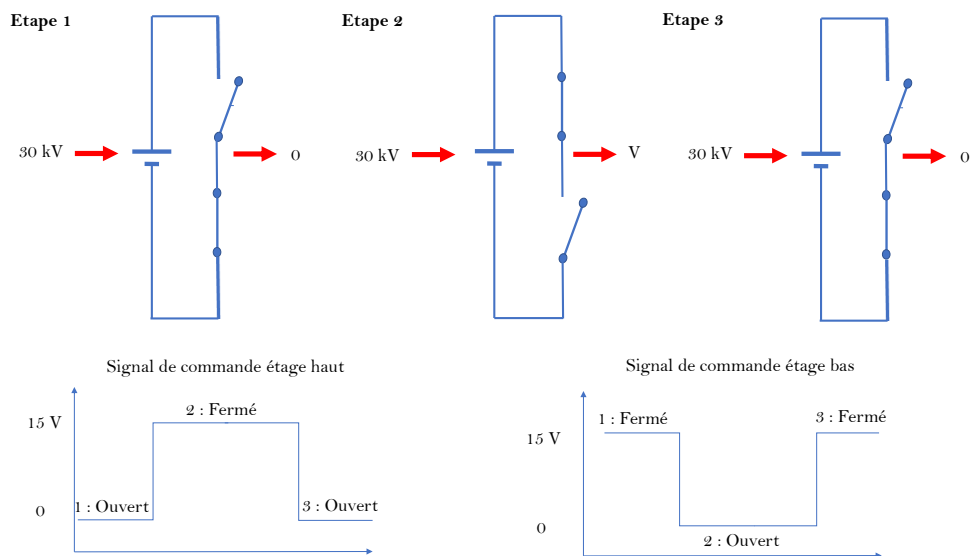


Figure 3.7 – **Schéma des étapes nécessaires pour obtenir une impulsion de tension avec les signaux de commande correspondants.**

primaire en une impulsion haute-tension, représentés sur la figure 3.7 avec les signaux de commande correspondants :

1. Étage haut ouvert, et étage bas fermé : le signal en sortie du pulseur est à la masse (0 V).
2. Étage bas ouvert, et étage haut fermé : une tension  $V$  en sortie égale à la tension en entrée. La durée de cette étape détermine la durée de l'impulsion.
3. Étage haut ouvert, et étage bas fermé : le signal en sortie du pulseur est à la masse (0 V).

La commutation ne doit pas se faire au même moment pour les deux étages, car si les deux sont fermés au même moment, cela va court-circuiter



l'alimentation. Le décalage entre les signaux de commande est représenté sur la figure 3.8.

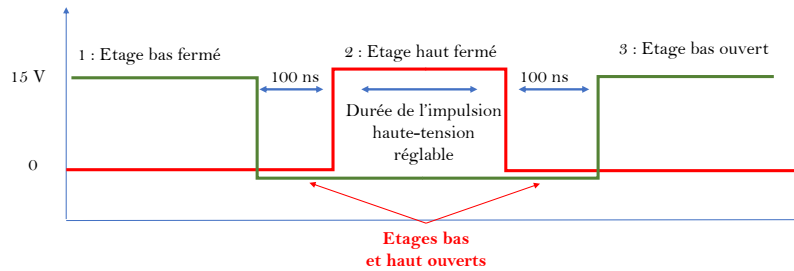


Figure 3.8 – **Schéma des signaux de commande des deux étages.**

La durée d'impulsion est supérieure ou égale à 600 ns compte tenu des composants choisis pour la réalisation de l'électronique de commande (pulseur).

### 3.5 . Caractérisation électrique de la décharge

Les diagnostics électriques permettent de déterminer les énergies nécessaires pour la dégradation des COV. Dans certaines conditions, ces mesures peuvent être perturbées par des parasites électromagnétiques générés par la décharge. Une sonde haute tension Lecroy PPE, et une sonde de courant SBNC-5-5 ( $R = 0,05865$ ) (TM Research Products) sont connectées à l'oscilloscope LeCroy Wave Runner 204 MXi-A (bande passante = 2 GHz, fréquence d'échantillonnage = 10 GS/s). Les signaux mesurés sont présentés sur la figure 3.9, pour une fréquence de répétition de 500 Hz, et un débit de 0,5 L/min, avec la tension mesurée entre les deux électrodes (signal noir), et le courant total

généralisé(signal rouge).

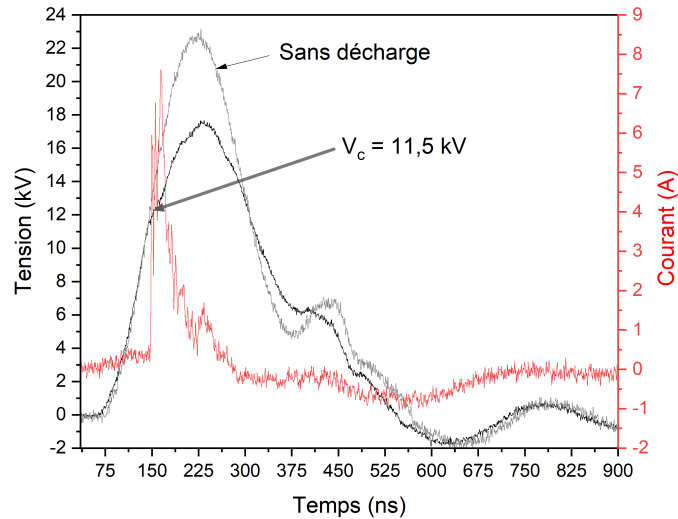


Figure 3.9 – **Mesure des impulsions de tension et de courant pour un plasma d'air contenant 100 ppm de n-hexane à 0,5 L/min pour une fréquence de répétition de 500 Hz et une tension appliquée de 23 kV (en gris), et une SED de 225 J/L.**

Cette mesure permet d'obtenir la tension de claquage  $V_c$  dans le gaz, déterminée au moment où la montée du courant a lieu, correspondant à une chute faible sur le front de montée du signal de tension, égal à 11,5 kV dans l'air. Sur la figure 3.9 est aussi présentée l'impulsion de tension appliquée au réacteur DBD (signal gris).

La mesure d'énergie est effectuée par l'oscilloscope, qui permet d'intégrer le produit des signaux de tension et de courant sur la durée de l'impulsion :

$$E = \int_0^t V(t) \cdot I(t) \cdot dt \quad (3.1)$$

La mesure de l'énergie calculée sur la durée de l'impulsion est présentée sur la figure 3.10.

La valeur d'énergie qui sera retenue pour le plasma ne correspond pas au maximum d'énergie mesurée, mais à la mesure d'énergie à la fin de l'impul-

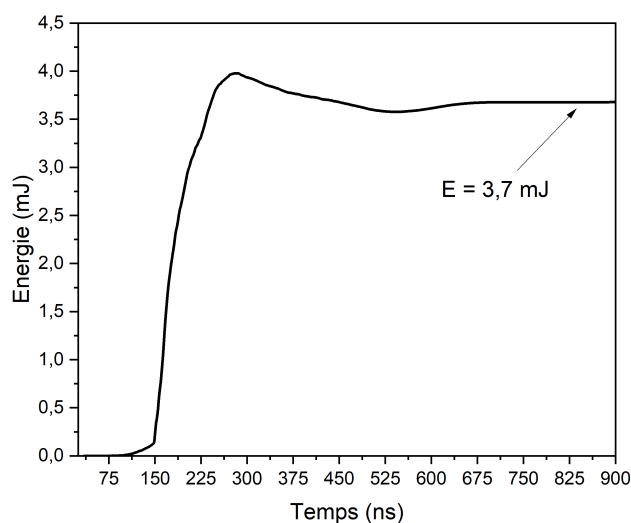
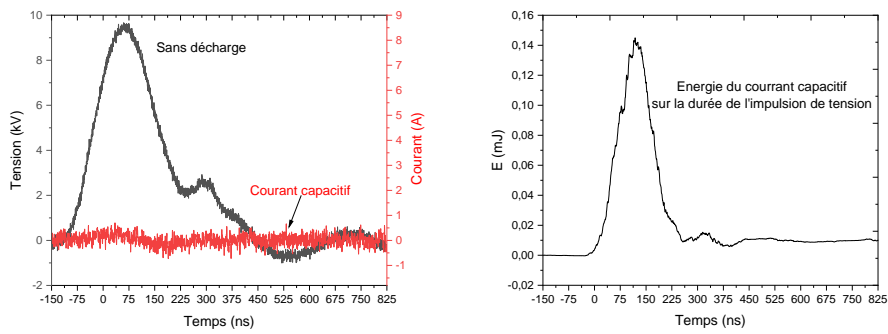


Figure 3.10 – **Mesure d'énergie effectuée par l'oscilloscope dans l'air avec 100 ppm de n-hexane dans les mêmes conditions expérimentales que pour la figure 3.9 (débit égal à 0,5 L/min, une fréquence de répétition de 500 Hz, une tension appliquée de 23 kV et une SED de 225 J/L).**

sion. Ceci permet d'éliminer l'influence du courant capacitif qui est toujours présent dans la mesure du courant total, mais qui ne provient pas de la décharge. En effet le courant total mesuré par l'oscilloscope correspond à la superposition d'un courant capacitif, représenté sur la figure 3.11a, et d'un courant de plasma. L'énergie mesurée par l'oscilloscope sans plasma est presque nulle, de quelques  $\mu J$ , quand on considère la valeur à la fin de l'impulsion, comme représenté sur la figure 3.11b.

La composition du gaz a une influence sur le comportement de la décharge, en particulier sa stabilité. En effet, on remarque que la présence d'hydrocarbures dans le plasma permet de stabiliser l'énergie, comme présenté sur la figure 3.12. Dans l'air l'énergie moyenne mesurée sur plusieurs centaines d'impulsions haute-tension est de 3,9 mJ avec une fluctuation de 0,5 mJ. Mais en présence de 100 ppm de n-hexane, l'énergie moyenne diminue à 3,75 mJ avec une fluctuation de 0,1 mJ. Cet effet est observé pour des concen-



(a) *Mesure du courant capacitif.*

(b) *Mesure de l'énergie effectuée.*

Figure 3.11 – **Mesures de courant capacitif et d'énergie dans l'air pour une tension appliquée de 15 kV et pour une fréquence de 500 Hz et pour un débit de 0,5 L/min.**

trations de n-hexane très faibles égales à 5 ppm.

L'énergie moyenne obtenue sur plusieurs milliers d'impulsions est utilisée

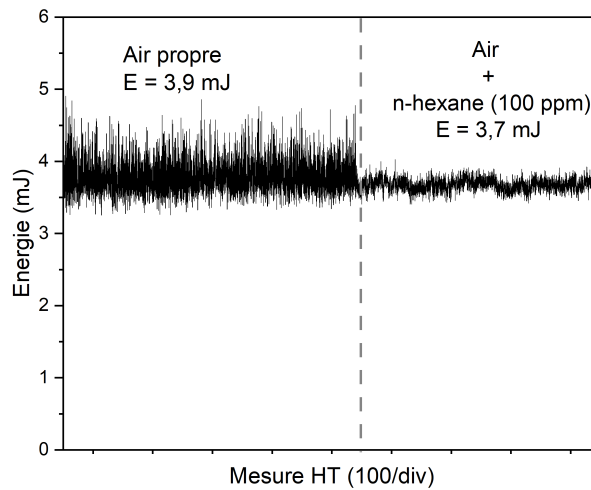


Figure 3.12 – **Stabilisation de la décharge en présence de 100 ppm de n-hexane dans les mêmes conditions expérimentales que pour la figure 3.9 (500 Hz, 0,5 L/min, 23 kV, 225 J/L).**

pour calculer la densité d'énergie déposée dans le plasma, exprimée à l'aide

de la relation suivante :

$$SED = 60 \cdot \frac{E_m F}{Q} \quad (3.2)$$

Où  $E_m$  représente l'énergie moyenne (J),  $F$  la fréquence (Hz) et  $Q$  le débit total de gaz (L/min).

### 3.6 . Chromatographie en phase gazeuse

L'analyse des COV comme le n-hexane et le DCM, et des produits comme le CO et le H<sub>2</sub>, est effectuée avec le micro-GC Fusion de Chemlys, un chromatographe en phase gazeuse. L'instrument est équipé de deux modules d'analyse, chaque module est un chromatographe miniaturisé qui se compose d'un injecteur, d'une colonne dans un four thermostaté à température programmable et d'un détecteur catharomètre TCD placé en sortie de la colonne.

La mesure d'un analyte dans l'instrument se fait en trois étapes : l'injection, la séparation, et la détection.

Le prélèvement d'un échantillon de gaz se fait directement dans le circuit. Le système d'injection du micro-GC permet la distribution de l'échantillon dans les deux colonnes pour des analyses de façon simultanée. Un gaz vecteur, qui constitue la phase mobile, est utilisé pour transporter l'échantillon dans les colonnes. Le gaz vecteur doit être un gaz inerte avec une pureté de 99,999%.

La deuxième étape, la séparation des analytes, repose sur leur différence d'affinité pour la phase mobile et pour la phase stationnaire, ce qui influence leurs durées de parcours dans la colonne. Chaque analyte est en effet caractérisé par un temps de rétention bien précis pour un instrument, une colonne, et des conditions données. C'est le temps entre l'instant de l'injection et l'apparition du pic du composé. Plus l'analyte a une affinité pour la colonne, plus il va être retenu, et son temps de rétention sera important. Un analyte avec peu d'affinité pour la colonne, passera plus rapidement, et son temps de rétention

sera plus faible.

Puis les molécules séparées sont introduites dans le système de détection par catachromètre,  $\mu$ TCD, où un signal électrique est généré lorsqu'il existe une différence de conductibilité thermique entre le gaz vecteur et l'analyte. Pour une molécule donnée le signal est proportionnel à la concentration, une calibration de l'appareil est nécessaire pour chaque molécule à identifier.

Le CO et H<sub>2</sub> sont mesurés avec un module, équipé d'une colonne WCOT mol-sieve (séparation gaz-solide) ( $T = 70^\circ\text{C}$ ,  $P = 30$  psi,  $l = 10$  m,  $d_i = 0,25$  mm), avec l'argon comme gaz vecteur.

Le n-hexane et le dichlorométhane sont mesurés avec le second module, équipé d'une colonne WCOT avec du PDMS (séparation gaz-liquide) ( $T = 70^\circ\text{C}$ ,  $P = 21.5$  psi,  $l = 10$  m,  $d_i = 0.15$  mm), avec l'hélium comme gaz vecteur.

### 3.7 . Détecteurs de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et de O<sub>3</sub>

Le CO<sub>2</sub> et le H<sub>2</sub>O sont détectés en temps réel en sortie du réacteur par absorption IR, par l'analyseur Li-840 de LICOR, un capteur infrarouge non dispersif. Le dioxyde de carbone est détecté à une longueur d'onde égale à 4,26  $\mu\text{m}$ , et l'eau à une longueur d'onde égale à 2,595  $\mu\text{m}$ .

Un banc optique de 14 cm permet d'obtenir une gamme de mesure pour le CO<sub>2</sub> de 0 à 3000 ppm et une gamme de mesure pour H<sub>2</sub>O de 0 à 80 ppt (parts per thousand, parties par mille), soit 8000 ppm, pour un flux de gaz maximal de 1 L/min. Le banc est maintenu à une température constante d'environ 50°C, et nécessite environ 20 minutes pour atteindre une performance optimale. En effet, quand l'onde IR traverse le gaz à analyser, les molécules à détecter absorbent une bande spécifique de cette onde, 4,26  $\mu\text{m}$  pour le CO<sub>2</sub> et 2,595  $\mu\text{m}$  pour l'eau. Ce qui fait que la quantité de rayonnement IR qui arrive au détecteur diminue. Le détecteur détermine alors la quantité de rayonnement absorbé pour calculer les concentrations de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O dans l'échantillon. Un signal de référence est utilisé pour déterminer cette quantité absorbée.

Les mesures de concentration sont basées sur le rapport de différence dans l'absorption IR entre le signal de référence et le signal d'échantillon.

L'ozone est détecté en temps réel en sortie du réacteur par absorption UV à une longueur d'onde 254 nm par l'analyseur BMT 964. Le détecteur peut effectuer des mesures d'ozone dans une plage de concentrations allant jusqu'à 2500 ppm. Son principe de fonctionnement est identique à celui du détecteur de CO<sub>2</sub>, mais il utilise une source UV, une lampe à mercure, placée dans un coffret d'aluminium. Le détecteur calcule la quantité de rayonnement absorbée pour une longueur d'onde de 254 nm, en la comparant à une mesure de référence, pour déterminer la concentration d'ozone dans l'échantillon.

### **3.8 . Spectromètre de masse BTrap**

Le BTrap est un spectromètre de masse basé sur la technologie FT-ICR (Fourier-Transform Ion Cyclotron Résonance). Celui-ci a été optimisé pour la détection en temps réel de composés organiques à l'état de traces (une dizaine de ppb) allant jusqu'à des concentrations plus importantes (de l'ordre du pourcent). Pour cela, l'instrument est associé à des méthodes d'ionisation chimique. L'ionisation chimique est une méthode sélective et douce, pour l'analyse des COV [175]. Comparée aux techniques d'ionisation classiques, comme l'ionisation par impact électronique, l'ionisation chimique n'ionise pas les molécules de la matrice (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) mais permet de détecter la plupart des COV en limitant les fragmentations, ce qui facilite l'identification des espèces qui sont détectées à la masse  $M + 1$ . Le BTrap permet d'analyser des mélanges complexes et d'obtenir simultanément des mesures en temps réel pour un grand nombre de composés de natures chimiques différentes [176, 177].

#### **3.8.1 . Spectrométrie de masse FT-ICR**

La FTICR est une technique de spectrométrie de masse en piège magnétique. Dans ces études le piège magnétique est utilisé alternativement comme

source d'ions, chambre de réaction et analyseur.

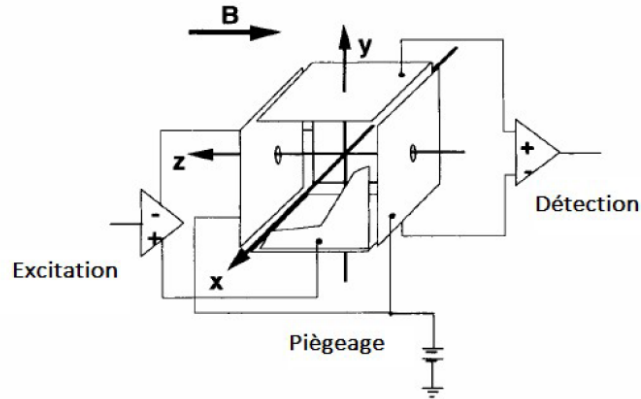


Figure 3.13 – **Exemple d'une cellule de mesure.**

### Piège magnétique

Le piège magnétique, ou piège de Penning, permet de confiner des espèces chargées dans une cellule par la combinaison d'un champ magnétique et d'un champ électrique [178].

Quand une espèce chargée est placée dans un champ magnétique, celle-ci va décrire un mouvement circulaire autour de l'axe du champ, le mouvement cyclotron. La pulsation du mouvement cyclotron, ou vitesse angulaire,  $w_c$  (rad.sec<sup>-1</sup>) est inversement proportionnelle au rapport  $m/z$  de l'ion [179, 180] :

$$w_c = \frac{qB}{m} = \frac{ezB}{m} \quad (3.3)$$

Où  $B$  représente le champ magnétique (Tesla),  $m$  représente la masse de l'ion (u.),  $z$  représente le nombre de charges et  $q$  représente la charge de l'ion (C). La pulsation  $w_c$  est aussi définie par :

$$w_c = 2\pi\nu_c = \frac{ezB}{m} \quad (3.4)$$



Où  $\nu_c$  représente la fréquence angulaire ou fréquence cyclotron (kHz) :

$$\nu_c = \frac{ezB}{2\pi m} \quad (3.5)$$

Si les ions décrivent ce mouvement cyclotronique, ils seront piégés dans la direction radiale, perpendiculaire à la direction du champ magnétique. Pour les piéger dans la direction axiale, parallèle à la direction du champ magnétique, il faut créer un puits de potentiel sur l'axe de mouvement des ions. Deux plaques, appelées plaques de piégeage, sont placées perpendiculairement au champ B (figure 3.13), et une tension de piégeage, ou *trap*,  $V_{trap}$  est appliquée sur ces plaques tandis que les autres plaques sont à la masse. Le potentiel mesuré dans la cellule atteint le maximum  $V_{trap}$  au niveau des plaques et un minimum non nul au centre de la cellule formant un puits de potentiel. Pour piéger les ions positifs, les cations, il faut appliquer un potentiel  $V_{trap}$  positif, en général de l'ordre de quelques V [181]. Une fois ce champ appliqué, les ions vont osciller entre les plaques de piégeage. Plus ce potentiel de piégeage est important, plus la fréquence d'oscillation sera importante.

### Excitation et détection

Les ions présents tournent au centre de la cellule et ont des phases (positions initiales) différentes. Le courant généré par ce mouvement ne peut donc pas être détecté.

Un champ électrique extérieur doit être appliqué pour mettre les ions en paquets sur des orbites plus grandes afin de les détecter. Quand un champ d'excitation de fréquence  $\omega_c$  est appliqué, les ions vont absorber de l'énergie, et vont décrire un mouvement cohérent (en phase) avec un rayon qui croît avec l'énergie.

Pour cela on applique un champ radiofréquence, par une tension d'excitation  $V_{excit}$  sur deux électrodes d'excitation placées parallèlement à la di-

rection du champ magnétique séparées d'une distance  $d$  (figure 3.13). Celle-ci est appliquée sur ces plaques pendant une durée  $t_{excit}$ , généralement comprise entre 0,5 et 2 ms, et un champ électrique dipolaire sinusoïdal est créé. Le nouveau rayon, le rayon cyclotron post-excitation,  $r$  est défini par :

$$r = \frac{\beta V_{excit} t_{excit}}{2Bd} \quad (3.6)$$

$\beta$  étant le facteur géométrique [0-1] égal à 1 idéalement.

Les ions excités restent sur ce rayon  $r$  après l'arrêt du signal d'excitation jusqu'à ce que leur énergie soit perdue par des collisions avec les molécules présentes dans le vide résiduel de la cellule.

Quand le rayon  $r$  devient très important, les ions sur cette orbite peuvent atteindre les plaques et être 'éjectés' de la cellule, i.e. neutralisés sur les parois de la cellule. Pour obtenir un signal de courant intense sans éjecter les ions de la cellule, il faut idéalement travailler avec un rayon  $r < 0,4 \cdot d$ .

Le courant généré par le mouvement des paquets d'ions peut être mesuré en reliant deux électrodes à un pré-amplificateur très sensible.

Plusieurs modes d'excitation existent :

- Excitation mono-sinusoidale tronquée : comme son nom l'indique, cette méthode permet de fournir une excitation capable d'exciter des ions à une seule fréquence  $\nu_c$ . Cette méthode est utilisée pour l'éjection sélective quand on veut éliminer des ions indésirables avant de lancer la mesure, elle n'a pas d'intérêt pour l'analyse d'un mélange d'espèces.

Pour exciter différentes espèces simultanément, deux modes d'excitation sont proposés : excitation chirp et excitation SWIFT (stored waveform inverse Fourier Transform).

- Excitation par balayage de fréquence (chirp) : cette méthode consiste à balayer rapidement la gamme de fréquences correspondant aux masses qui doivent être détectées. C'est une fonction sinusoïdale dont la fréquence varie linéairement avec le temps.

- Excitation par balayage swift : cette excitation est générée en appliquant une transformée de Fourier inverse. Il suffit de définir la gamme de fréquences à exciter en premier lieu, ensuite une transformée de Fourier inverse est appliquée sur le domaine de fréquences pour passer au domaine temporel.

Une fois que les ions sont excités, les paquets d'ions qui tournent dans la cellule induisent sur deux plaques de détection un courant image. Ce courant très faible peut être mesuré par une électronique sensible. Le signal obtenu est une somme des courants sinusoidaux induit par tous les paquets en mouvement dans la cellule de mesure. En appliquant une transformée de Fourier [182] au signal dans le domaine temporel on obtient un spectre de fréquence, et à partir de la fréquence  $\nu_c$  les rapports de masse  $m/z$  sont retrouvés pour obtenir un spectre de masse.

### 3.8.2 . Description de l'instrument

**Aimant** Nous utilisons un aimant permanent structuré (structure de Halbach) se présentant sous la forme d'un cylindre creux en de néodyme-fer-bore. Il est composé de 3 cylindres à 16 segments et il pèse 60 kg. Il génère un champ magnétique de 1,5 T et son homogénéité est de  $3 \cdot 10^{-3}$  dans le volume utile.

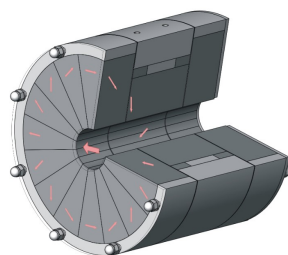


Figure 3.14 - **Aimant utilisé dans le BTrap.**

**Cellule** La cellule de mesure est placée au centre du champ magnétique à l'intérieur de l'aimant dans la partie homogène du champ. Cette cellule est placée dans un manchon sous ultra-vide. La cellule est cubique, de 3 cm de

côté, elle a une structure ouverte de façon à optimiser le pompage. Les électrodes de piégeage sont segmentées en 5 plaques de façon à linéariser l'excitation. Un filament de tungstène est placé dans la cellule afin de générer

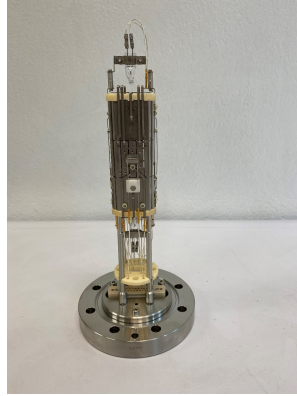


Figure 3.15 – **Cellule de mesure utilisée dans le BTrap.**

un faisceau d'électrons pour créer les ions. Celui-ci est chauffé par un courant de plusieurs ampères. Les électrons émis sont accélérés et ils traversent la cellule. Une électrode de commande permet de contrôler le passage des électrons à travers la cellule et une électrode collectrice située à l'opposé de la cellule permet de mesurer le courant des électrons et ainsi de vérifier le bon fonctionnement du filament.

La cellule est équipée de 2 lampes halogène qui permettent de la chauffer et de l'étuver.

**Pompage** Le vide dans l'instrument est assuré par deux groupes de pompage composés d'une pompe primaire à membrane (MD 1 VARIO-SP, Vacuubrand) et d'une pompe secondaire turbomoléculaire (2) (HiPace 80, Pfeiffer Vacuum).

Le premier groupe est utilisé pour pomper l'enceinte principale où se trouve la cellule de mesure, et le second groupe pour pomper le système d'échantillonnage. Ces pompes assurent un pompage continu dans l'instrument.

Une jauge de pression de type bayard alpert est utilisée pour mesurer en continu la pression dans l'enceinte contenant la cellule de mesure.

La pression résiduelle dans l'instrument est d'environ  $10^{-8}$  mbar.

**Échantillonnage** Lors de la détection des ions, un vide de l'ordre de  $10^{-8}$  mbar doit être assuré dans la cellule de mesure pour minimiser les collisions des ions avec le gaz lors de la détection. D'où l'importance d'utiliser un système d'échantillonnage qui permet de pulser les gaz pour repomper les neutres avant la détection des ions.

L'instrument est équipé de six voies : trois voies pour l'introduction directe des gaz (comme  $H_2O$ , calibrant), deux voies permettant de pré-concentrer avec des membranes et la voie sniffer permettant d'injecter les échantillons à analyser.

Les impulsions de gaz injectées pour la voie sniffer ont une durée de 300 ms pour une pression de  $10^{-5}$  mbar en continu. Pour que le temps de réponse de l'instrument soit rapide, l'introduction des gaz à analyser se fait au moyen d'une vanne pulsée 3 voies. Ainsi le flux de gaz est orienté soit vers l'enceinte cellule soit vers l'échantillonnage.

Le gaz est prélevé dans la boucle rapide par la combinaison d'une vanne de fuite et d'un pompage primaire. Ce dispositif permet de réaliser une première chute de pression, de la P atmosphérique à quelques mbar. Un capillaire prélève le gaz dans ce flux et le dirige vers la vanne 3 voies. Le temps de repompage d'une bouffée de gaz est typiquement de 200 ms.

Enfin la voie sniffer et la boîte d'échantillonnage sont chauffées indépendamment de manière homogène avant ou au cours de l'analyse pour éviter la condensation et l'adsorption des composés dans les tubes ou dans les vannes.

### **3.8.3 . Performances**

1. Gamme de masse : la gamme de masse est le domaine de masse sur charge sur lequel le spectromètre peut travailler, qui est de 4-300 u pour le BTrap.
2. Temps d'acquisition : 1 à 3 s par spectre.
3. Gamme dynamique : la gamme dynamique de l'appareil correspond au

rapport de la quantité maximale à la quantité minimale d'ions détectés, ou encore le rapport du signal le plus intense au signal le moins intense. Il est possible d'identifier les ions principaux mais aussi des ions de très faibles intensités. Pour le BTrap cette valeur est de l'ordre de  $10^4$ .

4. Résolution en masse  $R$  : la résolution en masse définit la capacité de l'instrument à séparer deux rapports masse sur charge  $m/z$  très proches. Ce paramètre est obtenu en calculant le rapport  $\frac{m/z}{\Delta m/z}$ ,  $m/z$  étant la masse du premier pic ou la masse moyenne des deux pics, et  $\Delta m/z$  étant l'écart entre les deux pics adjacents. Le BTrap possède une résolution  $R > 10\ 000$  sur le domaine de masse 15-100 u.
5. Précision en masse : la précision en masse est l'exactitude avec laquelle on peut s'assurer du rapport  $m/z$  mesuré. La précision en masse dépendra de la résolution mais également de la qualité de la calibration. Elle est de 0.005 u pour le BTrap.
6. Sensibilité : la sensibilité de l'appareil est définie comme la concentration la plus petite pouvant être mesurée. Le BTrap présente une sensibilité de 200 ppb à la seconde qui peut atteindre quelques ppb en accumulant les séquences en dégradant la réponse temporelle.

### 3.8.4 . Ionisation chimique

Pour l'analyse des gaz, il existe plusieurs méthodes d'ionisation. La plus couramment utilisée est l'ionisation par impact électronique qui consiste à bombarder le gaz avec un faisceau d'électrons accéléré. Si les électrons ont une grande énergie (70 eV), ils arrachent un électron à la molécule pour former un cation :



Si les électrons ont une énergie faible (quelques eV), l'électron est capturé par la molécule pour former un ion négatif :



Cette technique est facile à mettre en œuvre, en revanche elle n'est pas sélective, toutes les molécules sont ionisées, et destructive, la molécule se fragmente ce qui complique son identification.

L'ionisation chimique est une autre technique qui consiste à utiliser une réaction ion-molécule pour ioniser les composés d'intérêt. Elle peut être sélective et elle fragmente moins les molécules, comparé à l'ionisation par impact électronique. Parmi les précurseurs les plus utilisés notamment en couplage GC, nous citerons  $\text{CH}_5^+$  et  $\text{NH}_4^+$ .

Enfin des techniques encore plus sélectives pour l'analyse de composés à l'état de trace dans l'air se sont développées. Elles sont basées sur des précurseurs d'ionisation chimique ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{O}_2^+$  [183],  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$  [184],  $\text{CF}_3^+$  [185],  $\text{O}^-$  et  $\text{OH}^-$  [186]), qui ne réagissent pas avec les principaux composés de l'air ( $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{CO}_2$ ,...), et sont mises en œuvre dans des instruments où les réactions se font à énergie de collision et interne thermique. Ces réactions peuvent être des réactions de transfert de proton ou de transfert de charge.

Ce sont ces méthodes d'ionisations chimiques que nous avons utilisées et que nous allons détailler dans la partie suivante.

## Transfert de proton

Dans le cas de transfert de proton la réaction suivante se produit :



Pour qu'une molécule  $M$  soit ionisée par un précurseur  $\text{AH}^+$ , l'affinité protonique de cette molécule doit être supérieure à celle des molécules  $A$  du gaz réactif [187]. Le choix du gaz réactif se fait alors en fonction de son affinité protonique.

Par exemple l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  est utilisé comme précurseur d'ionisation, la réaction de transfert de proton entre l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  et la molécule  $M$  n'aura lieu que si la molécule  $M$  possède une affinité protonique supérieure à celle de la mo-

lécule H<sub>2</sub>O. L'énergie libérée par cette réaction est absorbée par l'ion formé sous forme d'énergie interne, et dans certains cas cette énergie est tellement importante qu'elle peut conduire à la fragmentation de cet ion.

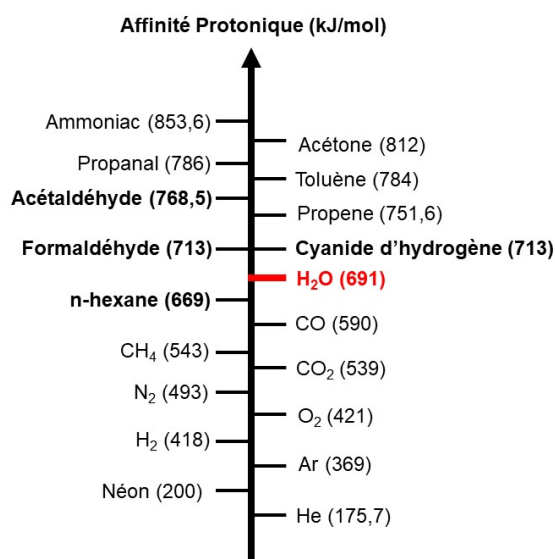


Figure 3.16 – **Affinités protoniques (kJ/mol) de différentes molécules comparées à celle de la molécule H<sub>2</sub>O.**

Les éléments de la matrice d'air (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar), i.e. les composés majoritaires de l'air, ne sont pas ionisés par l'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> puisque leur affinité protonique est inférieure à 691 kJ.mol<sup>-1</sup> [188, 189], l'affinité protonique du H<sub>2</sub>O, comme représenté sur la figure 3.16.

Dans le cas d'ionisation chimique par transfert de proton, les ions obtenus ont une charge  $z$  égale à 1 et une masse  $m = M + 1$ , donc un rapport  $m/z = M + 1$ . Ils sont donc détectés à la masse  $m + 1$ .



## Transfert de charge

Dans le cas de transfert de charge la réaction suivante se produit :



Ce transfert de charge correspond à un transfert d'électron entre la molécule  $M$  et l'ion précurseur  $A^+$ . Il se produit si l'énergie d'ionisation de la molécule  $M$  est inférieure à celle de la molécule  $A$  [190].

Quand l'ion  $O_2^+$  est utilisé comme précurseur d'ionisation, il faut que l'énergie

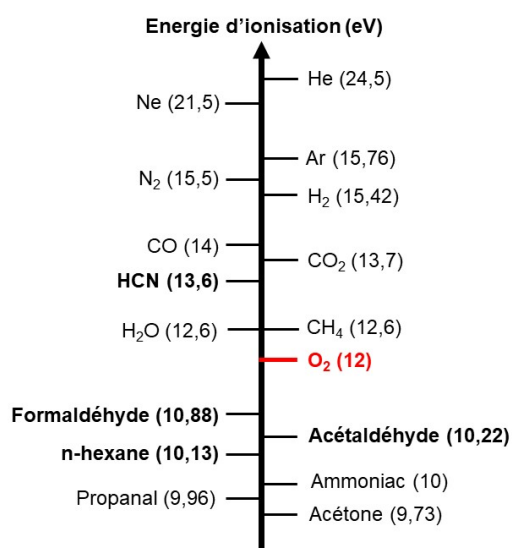


Figure 3.17 – **Energies d'ionisation (eV) de différentes molécules comparées à celle de la molécule  $O_2$ .**

d'ionisation de la molécule  $M$  soit inférieure à celle de la molécule  $O_2$  qui est égale à 12 eV. D'après la figure 3.17, l'ion  $O_2^+$  réagit avec le n-hexane.

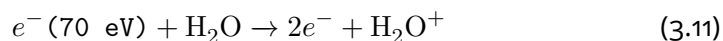
Dans ce cas les ions produits sont aussi mono-chargés mais avec une masse égale à celle de la molécule  $M$ , ils ont alors un rapport  $m/z = M$ . Enfin le transfert de charge génère plus de fragmentations que le transfert de proton.

### 3.8.5 . Séquence expérimentale pour une analyse de BTrap

La première étape est la production des ions précurseurs qui sont générés dans l'instrument à partir d'un gaz.

Prenons l'exemple de l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , il est produit à partir de la molécule d'eau  $\text{H}_2\text{O}$ .

Une impulsion d'eau est introduite dans l'instrument puis une impulsion d'électrons est envoyée dans la cellule :



L'ionisation de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  par impact électronique produit l'ion  $\text{H}_2\text{O}^+$  qui va réagir avec l'eau pour former le précurseur  $\text{H}_3\text{O}^+$  :



Les gaz sont repompés et les ions sont piégés dans la cellule. Avant l'injection de l'échantillon à analyser, une procédure d'éjection sélective est effectuée pour ne garder que les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans la cellule. Pour cela un signal d'excitation avec une amplitude élevée, constitué de toutes les fréquences sauf celle de l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$ , est appliqué.

L'échantillon du gaz à analyser est ensuite introduit pendant 300 ms à  $10^{-5}$  mbar dans la cellule. L'ion précurseur va réagir avec les molécules ciblées. Les ions sont piégés et le gaz repompé puis les ions détectés.

1. Introduction du gaz réactif ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  ...)
2. Production du précurseur, exemple pour  $\text{H}_2\text{O}$ 
  - (a) i.  $\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + 2e^-$
  - ii.  $\text{H}_2\text{O} + e^- \rightarrow \text{HO}^+ + \text{H} + e^-$
  - (b) i.  $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^\cdot$
  - ii.  $\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}$
3. Éjection des ions, sauf  $\text{H}_3\text{O}^+$ , qui ont pu être formés mais qui pourraient perturber la mesure

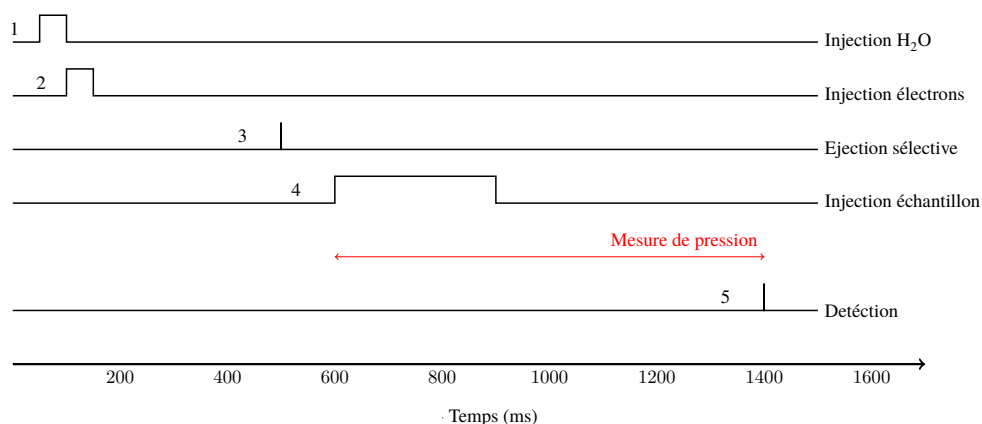


Figure 3.18 – **Exemple d'une séquence opératoire du BTrap.**

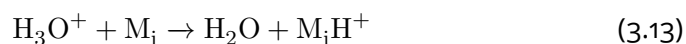
4. Introduction de l'échantillon  $M$  pour l'ionisation et formation de l'ion  $MH^+$
5. Détection de l'ion  $MH^+$

### 3.8.6 . Quantification des ions

Lorsque le spectre de masse est obtenu, il faut calculer les concentrations des espèces à partir des intensités des pics. Plusieurs données doivent être prises en compte lors de la quantification, comme les constantes de réactions, la pression du gaz injecté dans la cellule, l'intensité des pics du précurseur et des ions produits [191]. Les réactions qui vont avoir lieu entre le précurseur et les molécules  $M$  sont considérées comme étant du premier ordre.

Pour que la quantification soit correcte et pour limiter les réactions secondaires, il faut que le taux d'avancement de la réaction soit inférieur à 25%.

On considère la réaction suivante, avec une constante de réaction  $k_i$  :



L'ion  $H_3O^+$  est consommé par des réactions de transfert de proton avec les composants  $M_i$ , la vitesse de consommation des ions  $H_3O^+$  est définie par

la relation suivante :

$$\frac{d}{dt}[\text{H}_3\text{O}^+] = - \sum_{i=1}^n k_i [M_i] [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3.14)$$

$n$  étant le nombre de molécules avec lesquelles le précurseur peut réagir.

Si on intègre cette équation entre  $t_0 = 0$  et  $t$ , on obtient la relation suivante :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 e^{-St} \quad (3.15)$$

Où  $S = - \sum_{i=1}^n k_i [M_i]$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$  représente la concentration initiale du précurseur avant que les réactions aient lieu.

La vitesse d'apparition d'un ion  $M_i\text{H}^+$  est définie par la relation suivante :

$$\frac{d}{dt}[M_i\text{H}^+] = k_i [M_i] [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3.16)$$

En remplaçant le terme  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  par  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 e^{-St}$ , et en intégrant entre  $t_0 = 0$  et  $t$ , on obtient la relation suivante :

$$[M_i\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 \frac{k_i [M_i]}{S} (1 - e^{-St}) \quad (3.17)$$

A ce point il faut éliminer le terme  $\frac{1-e^{-St}}{S}$  qui contient la somme  $S$ . Pour cela il suffit d'utiliser la relation (3.15) trouvée précédemment pour obtenir :

$$e^{-St} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]_0} \quad (3.18)$$

$$S = \frac{\ln\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_0}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)}{t} \quad (3.19)$$

On obtient la relation suivante :

$$[M_i\text{H}^+] = - \left(1 - \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]_0}\right) [\text{H}_3\text{O}^+]_0 \frac{tk_i [M_i]}{\ln\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_0}{[\text{H}_3\text{O}^+]}\right)} \quad (3.20)$$

Pour simplifier cette relation, il est nécessaire de définir la concentration

d'un composé de manière relative à la concentration totale d'ions présents dans la cellule. Pour déterminer ce nombre, il suffit de déterminer le nombre d'ions au début de la réaction. A  $t = t_0$ , le nombre total d'ions correspond aux ions précurseurs  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ . Ce nombre ne changera pas car tout ion créé après ce temps,  $t_0$ , est produit à partir de la consommation d'un ion précurseur. On peut alors définir les concentrations relatives des espèces ioniques :

$$(\text{M}_i\text{H}^+) = \frac{[\text{M}_i\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]_0} \quad (3.21)$$

$$(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]_0} \quad (3.22)$$

Ce qui nous permet d'écrire la relation sous la forme suivante :

$$(\text{M}_i\text{H}^+) \ln(\text{H}_3\text{O}^+) = -(1 - (\text{H}_3\text{O}^+)) t k_i [M_i] \quad (3.23)$$

La concentration recherchée est celle de la molécule  $M_i$  :

$$[M_i] = -\frac{(\text{M}_i\text{H}^+) \ln(\text{H}_3\text{O}^+)}{(1 - (\text{H}_3\text{O}^+)) t k_i} \quad (3.24)$$

Les composés mesurés sont des traces de l'ordre du ppm. Cette quantité peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\chi_i(\text{ppm}) = \frac{P_i}{P} 10^6 \quad (3.25)$$

En appliquant la loi des gaz parfait on retrouve :

$$\chi_i(\text{ppm}) = \frac{k_b T [M_i]}{P} 10^6 \quad (3.26)$$

Pour obtenir finalement :

$$\chi_i(\text{ppm}) = -\frac{10^6 k_b T (\text{M}_i\text{H}^+) \ln(\text{H}_3\text{O}^+)}{P \cdot t k_i (1 - (\text{H}_3\text{O}^+))} \quad (3.27)$$

Le facteur  $P * t$  est mesuré expérimentalement par la jauge.

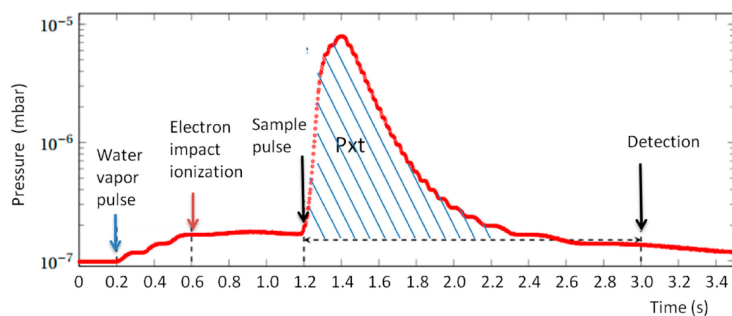
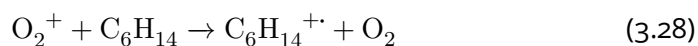


Figure 3.19 – *Intégration de  $P * t$ .*

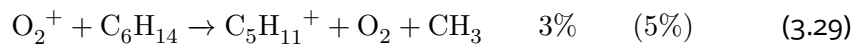
Dans la cellule de mesure on fait l'hypothèse que la température  $T$  correspond à la valeur de température ambiante 300 K. La valeur du facteur  $P * t$  considérée correspond à l'intégrale de la pression sur la durée de temps entre l'injection de l'échantillon et la détection de l'ion  $M$  (figure 3.19). La contribution de l'impulsion d'eau à la mesure de la pression est soustraite pour donner le  $P * t$ .

### 3.8.7 . Mesure du n-hexane avec le BTrap

Afin de mesurer les concentrations de n-hexane avec le BTrap, le précurseur  $O_2^+$  à été utilisé. La réaction de transfert de charge entre  $O_2^+$  et  $C_6H_{14}$  est exothermique et libère une énergie de 193 kJ/mol [192] qui fragmente la molécule en six ions différents.



Les voies principales de formation de fragments sont :  $C_4H_9^+$ ,  $C_4H_8^+$  et  $C_6H_{14}^{+*}$  :



La constante de vitesse a été remesurée en effectuant des mesures des intensités de pics de chaque ion pour des concentrations initiales connues du n-hexane. La figure 3.20 montre l'intensité des ions principaux en fonction de la concentration initiale du n-hexane introduit dans le BTrap.

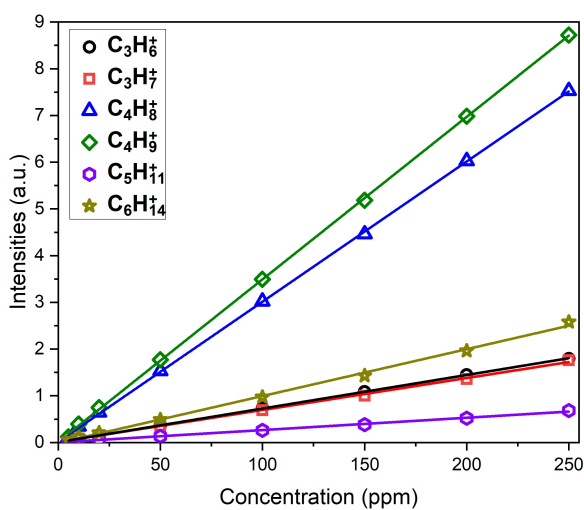


Figure 3.20 – **Intensité des ions qui proviennent de la fragmentation du n-hexane par réaction avec  $\text{O}_2^+$  en fonction de la concentration de n-hexane.**

La constante totale mesurée est égale à  $1,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et est en accord avec la littérature :  $1,7-1,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [193], ou bien la constante de capture  $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  [194].

Les résultats obtenus par **Francis et al (2007)** [193] sont donnés entre parenthèses pour une pression de 0.15 torr. Les résultats sont en assez bon accord

bien que les conditions de pression dans les deux instruments soient différentes.

La figure 3.21 est un exemple du spectre de masse obtenu avec l'ion précurseur  $O_2^+$ , les ions  $C_4H_9^+$ ,  $C_4H_8^+$ , et  $C_6H_{14}^+$  apparaissent respectivement à  $m/z$  57,07,  $m/z$  56,06 et  $m/z$  86,1.

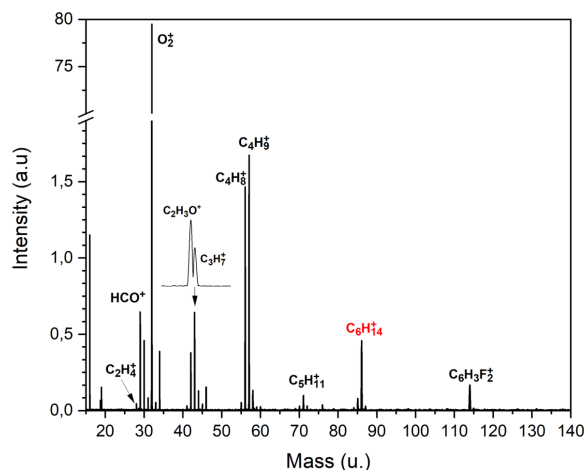


Figure 3.21 – **Identification des sous-produits issus de la réaction de  $O_2^+$  avec 100 ppm de n-hexane en fonction de la concentration initiale de n-hexane.**

### 3.9 . Le dispositif expérimental de couplage

Dans la deuxième partie de ce travail de thèse le couplage du procédé de séparation membranaire au réacteur plasma a été étudié.

Le dispositif expérimental a été mis en place par le couplage externe d'un module membranaire à un processus d'oxydation, un plasma non-thermique, généré par le réacteur Packed-Bed.

En effet, les études de couplage de séparation membranaire à un photocatalyseur ont été effectuées en couplage interne [160, 171], avec un photocatalyseur placé dans le compartiment perméat. Mais la nature filamentaire oxydante du plasma peut dégrader les membranes (voir chapitre 6), c'est pour cette raison que le couplage est fait en externe.

Le réacteur à flux piston-piston à contre-courant employé, est présenté sur la



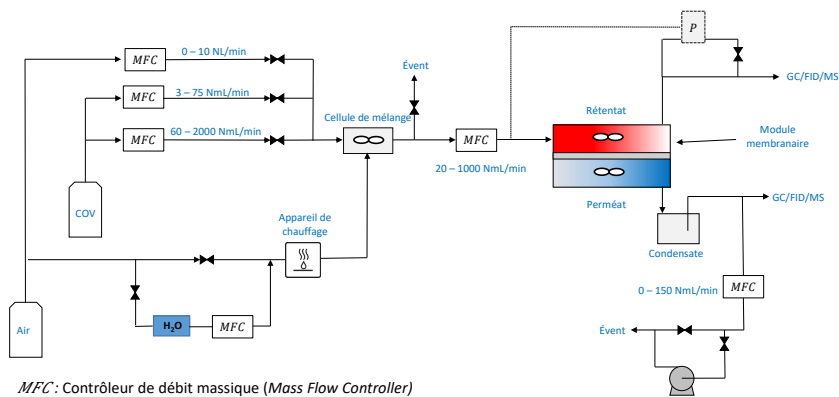


Figure 3.22 – **Schéma du banc Prouvé pour la génération de mélanges de gaz**

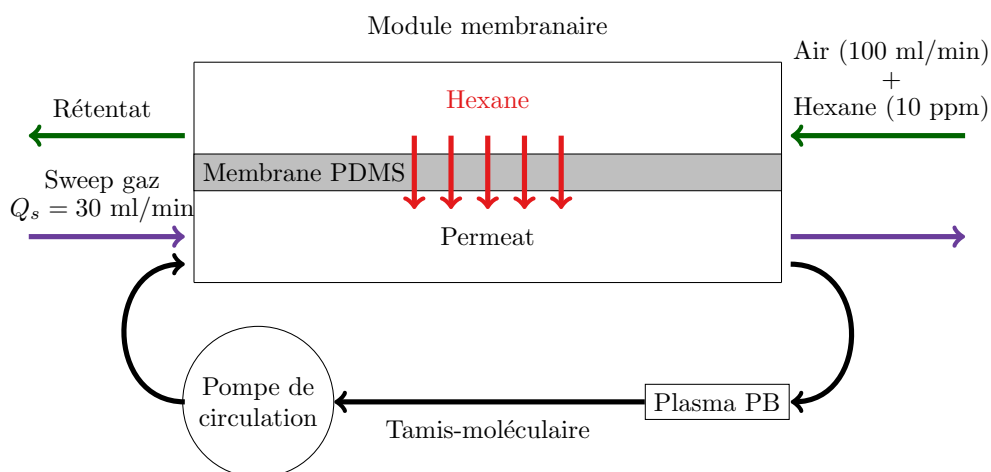


Figure 3.23 – **Schéma du dispositif expérimental de couplage module membranaire - plasma externe en flux piston-piston en contre-courant**

figure 3.24, permet aussi d'effectuer ultérieurement des couplages en interne et en externe avec de la photocatalyse.

L'étude a été menée avec le banc Prouvé (INRS, Nancy), présenté sur la figure 3.22, qui permet de générer des mélanges air-COV à partir des bouteilles calibrées. Les concentrations, les débits, les pressions, la température et l'humidité relative de l'effluent qui alimente le module membranaire sont ajustés.

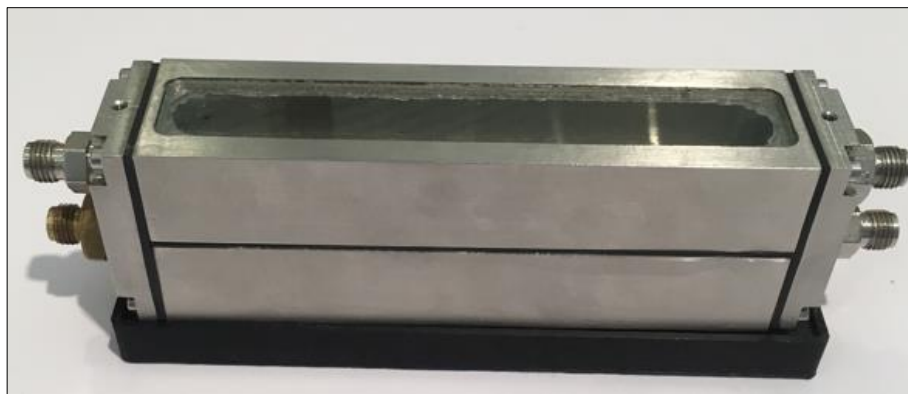


Figure 3.24 - **Photo du réacteur flux piston utilisé**

tés et régulés selon des conditions opératoires définies. Le banc d'essais permet d'ajuster la pression au rétentat entre 1,3 et 6 bar et la pression au perméat entre 0,1 et 1 bar. Le débit est ajustable entre 20 mL/min et 1 L/min. La gamme de concentration qui peut être appliquée pour chaque COV s'étend de quelques dizaines de ppb à 5000 ppm.

La membrane utilisée est une membrane PDMS (Goodfellow) d'une épaisseur de 50  $\mu\text{m}$ , et d'une surface de 24,5  $\text{cm}^2$ , avec un support poreux en polyacrylonitrile. Le flux en entrée du réacteur est de 100 ml/min. Le module membranaire est maintenu à une température de 24°C. Un gradient de pression est appliqué aux compartiments  $\Psi = \frac{0,98}{1,3}$ , qui correspond au rapport de la pression au niveau du perméat à la pression au niveau du rétentat. Le PDMS, polydiméthylsiloxane  $\text{Si}[\text{CH}_3]_3(\text{OSi}[\text{CH}_3]_2)_n\text{CH}_3$ , est un polymère organominéral constitué d'une unité de SiO répétitive avec un groupe méthyl  $\text{CH}_3$  lié à l'atome de silicium. Pour un faible degré de polymérisation, la longueur de chaîne du polymère  $n$ , le PDMS peut se retrouver sous forme liquide. Ce polymère, en particulier la liaison SiO, est très résistant à l'oxydation du fait que son énergie de liaison (88 kcal/mol) est plus importante que celles des liaisons carbonées [195]. La masse moléculaire du PDMS dépend du degré de polymé-

risation.

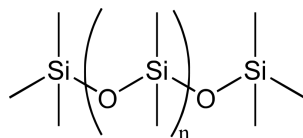


Figure 3.25 – **Structure chimique du PDMS.**

Un débit de 30 ml/min de gaz de balayage, sweep gaz, un mélange d'air synthétique ( $N_2/O_2(20\%)$ ) alimente le compartiment perméat en contre-courant afin de diluer le n-hexane et le transporter vers le plasma pour être traité. La valeur du débit est choisie pour faciliter les prélèvements et les analyses chimiques. Il est possible d'utiliser un gaz de balayage avec un débit plus faible sans influencer le rendement de la membrane [160].

Une pompe de circulation (100 mL/min, Arduino) permet ensuite de réintroduire le flux traité dans le perméat pour former une boucle permettant de traiter en continu le perméat. Une évacuation au niveau de la sortie du perméat permet d'éviter les surpressions. L'analyse des COV dans le rétentat et le perméat est effectuée en ligne par un système PerkinElmer couplant un thermodésorbeur (TurboMatrix 100), un chromatographe en phase gazeuse (Clarus 580) équipés respectivement d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un détecteur de masse quadripolaire et d'un spectromètre de masse quadripolaire (Clarus SQ).

Les résultats obtenus par le couplage du module membranaire au plasma seront comparés aux résultats obtenus par couplage externe du module membranaire à un photocatalyseur, présenté sur la figure 3.26. Le photocatalyseur Quartzel-PCO, Saint-Gobain est constitué de fibres de quartz ( $d = 9 \mu m$ ) recouvertes de  $TiO_2$  P25 avec une surface spécifique de  $120 m^2/g$ . Trois LEDs (LED Engin-LZ1-00U600-5 W) qui émettent un rayonnement UV centré sur 365 nm et qui atteignent des intensités de  $30 Wm^2$  sont utilisées pour activer le photocatalyseur à travers une vitre en borosilicate. La production de radicaux  $OH^\cdot$ , hautement oxydants, par l'activation lumineuse du  $TiO_2$  conduit à l'oxydation

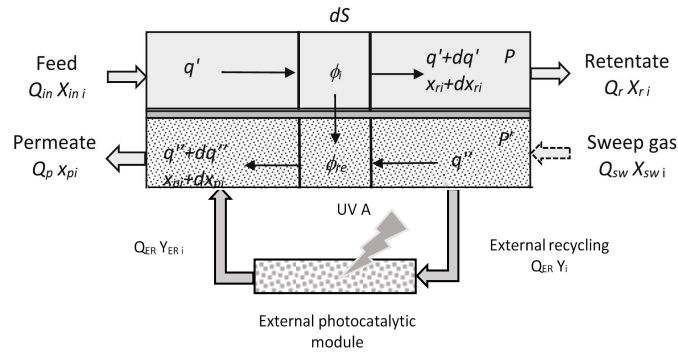
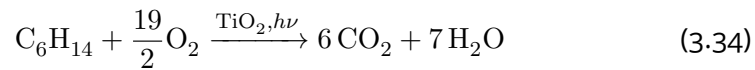


Figure 3.26 – **Schéma du dispositif expérimental de couplage module membranaire - photocatalyse externe**

photocatalytique du n-hexane [160] :



A partir du modèle Langmuir-Hinshelwood, la vitesse  $r$  de la réaction d'oxydation par photocatalyse (mol/s) est exprimée par la relation suivante :

$$r = m I_{abs}^{n_i} \frac{kKC}{1 + KC} = m I_{abs}^{n_i} \frac{kKx \frac{P}{RT}}{1 + Kx \frac{P}{RT}} \quad (3.35)$$

Avec  $m$  la masse de medium photocatalytique (g),  $I_{abs}$  l'intensité lumineuse absorbée par le medium photocatalytique ( $W/m^2$ ) <sup>$n_i$</sup> ,  $n_i$  l'ordre par rapport à  $I_{abs}$ ,  $k$  la constante cinétique apparante ( $mol/m^3/d/s/(W/m^2)^{n_i}$ ),  $K$  la constante d'adsorption ( $m^3/mol$ ),  $C$  la concentration de COV dans le réacteur ( $mol/m^3$ ),  $C$  est aussi exprimée en fonction de la fraction molaire  $x = \frac{P}{RT}$ ,  $R$  étant la constante des gaz parfaits ( $J/mol/K$ ),  $P$  et  $T$  la pression (Pa) et la température (K).

$I_{abs}$  l'intensité lumineuse absorbée par le medium photocatalytique ( $W/m^2$ ) est :

$$I_{abs} = I_0 \cdot (1 - e^{-\alpha l}) \quad (3.36)$$

où  $I_0$  qui représente l'irradiance reçue par le milieu photocatalytique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $\alpha$  le coefficient d'absorption ( $\text{m}^{-1}$ ) et  $l$  l'épaisseur du milieu photocatalytique (m).

### **3.10 . Protocoles expérimentaux**

Différents protocoles expérimentaux sont utilisés pour chaque étude.

#### **3.10.1 . Protocole expérimental pour le traitement des COV par DBD**

##### **Pour le n-hexane et dichlorométhane**

Tous les protocoles commencent par un nettoyage du réacteur. Une décharge est générée dans l'air, pour produire de l'ozone, ou dans l'azote pour produire d'autres espèces réactives, afin d'éliminer tous les dépôts sur les surfaces. Cette étape dure environ 1 heure.

Avant chaque expérience la mesure de la concentration initiale du polluant est effectuée pour vérifier que la concentration introduite dans le réacteur est bien celle obtenue en sortie du circuit.

Pour l'étude de dégradation du n-hexane et du dichlorométhane par la DBD le protocole expérimental est simple, il consiste à répéter les deux étapes suivantes, et est schématisé sur la figure 3.27 :

1. Décharge dans un mélange  $\text{N}_2/\text{O}_2$  propre pour une tension appliquée, à fréquence et débit fixés. A cette étape les mesures du blanc chimique sont effectuées permettant de visualiser des molécules. On appelle blanc chimique les traces de composés pouvant être présents sur les parois internes du réacteur ou des instruments de mesure.

2. Décharge dans l'air ou dans l'azote contenant le COV à une concentration initiale donnée  $[\text{COV}]_0$  pour les mêmes conditions (tension appliquée, fréquence et débit) qu'à la première étape. Les mesures de dégradation et des sous-produits sont effectuées durant cette étape.

Ces deux étapes sont répétées en variant un paramètre, soit la tension appliquée, soit la concentration initiale en COV. Les mesures du blanc chimique obtenues à la première étape doivent être soustraites de toutes les mesures obtenues avec le polluant à la deuxième étape.

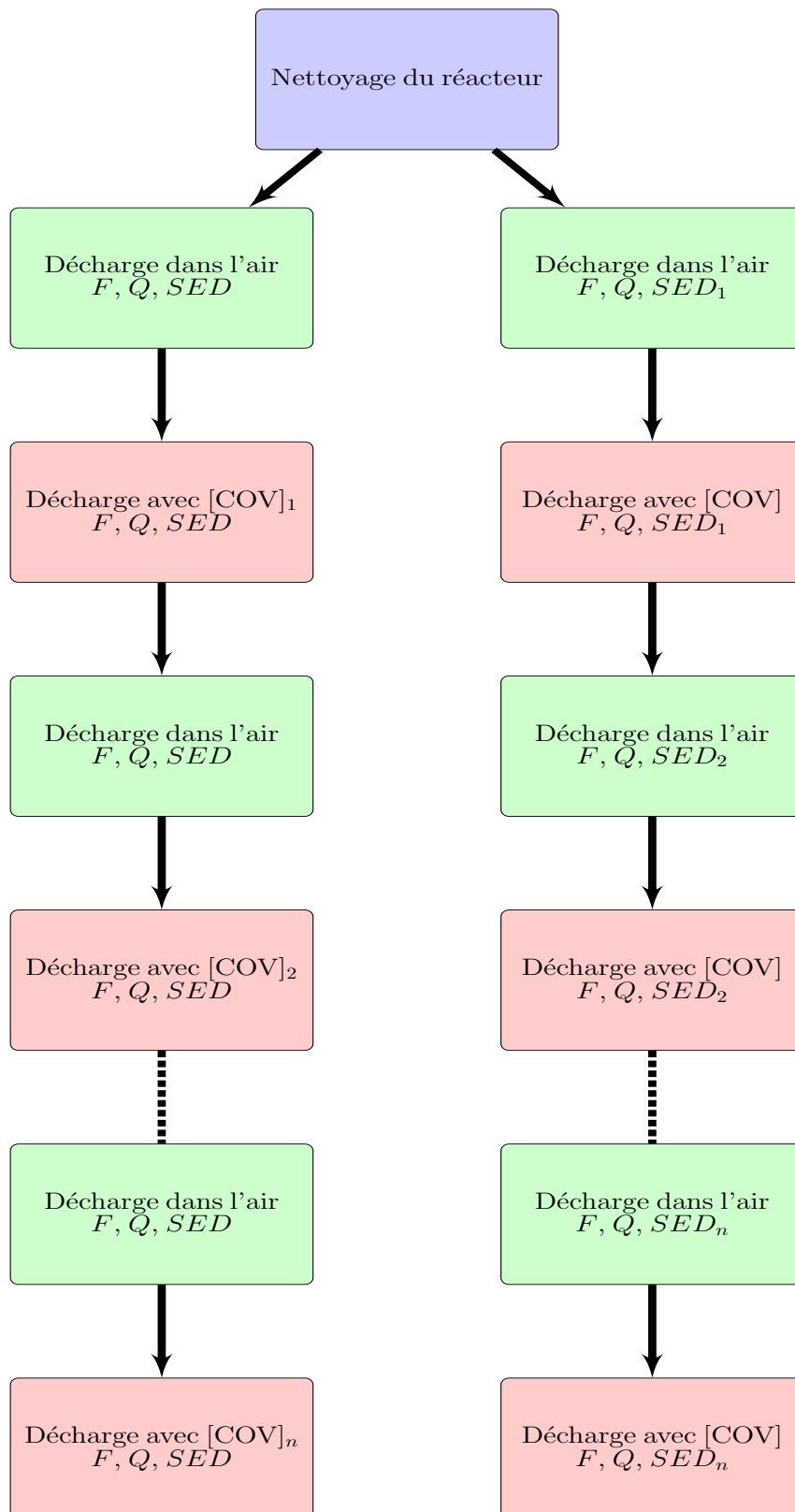


Figure 3.27 - **Étapes allant de 1 à  $n$  à suivre dans le protocole expérimental**

## **Pour le formaldéhyde**

Pour les études d'élimination du formaldéhyde par une DBD un autre protocole est utilisé. Il commence toujours par le nettoyage du réacteur, en générant une décharge dans l'air de façon à éliminer les dépôts sur les surfaces intérieures du réacteur.

Ensuite nous effectuons des mesures de vérification, en refroidissant l'enceinte en Pyrex contenant la poudre de para-formaldéhyde à 0°C, pour contrôler qu'il n'y a pas de formaldéhyde émis en sortie du vaporisateur.

Puis nous chauffons l'enceinte en pyrex à une température choisie pour obtenir la concentration souhaitée en formaldéhyde en entrée du réacteur. On met ainsi le récipient à des températures de 56°C, 64°C et 72°C pour générer des concentrations de 25, 50 et 100 ppm respectivement. A cette étape il est nécessaire de vérifier les concentrations en sortie du réacteur.

Une caméra infra-rouge est utilisée pour vérifier que le flux d'air se refroidit bien à température ambiante avant d'être injecté dans le réacteur. Deux étapes sont ensuite répétées :

1. Décharge dans l'air propre pour une tension appliquée, une fréquence et un débit fixés, à cette étape les mesures du blanc chimique sont effectuées. Il faut utiliser la seconde voie du vaporisateur pour ne pas mettre en contact la poudre de para-formaldéhyde avec le débit d'air.
2. Décharge dans l'air pour une concentration initiale donnée de formaldéhyde pour les mêmes conditions (tension appliquée, fréquence et débit) qu'à la première étape.

Un temps de stabilisation est nécessaire entre ces deux étapes. En effet quand les analyses dans l'air sont effectuées, le flux de gaz ne traverse pas le récipient contenant la poudre de para-formaldéhyde qui est chauffé en continu. En conséquence la concentration en formaldéhyde gazeux augmente dans le récipient. Ce qui fait qu'on obtient un pic de formaldéhyde quand un flux d'air est à nouveau réintroduit dans l'enceinte. Il faut donc attendre



quelques minutes pour que la concentration en sortie se stabilise avant de lancer une décharge.

### **3.10.2 . Protocole expérimental pour le traitement du n-hexane par réacteur Packed-Bed**

Pour la dégradation du n-hexane dans l'air en utilisant le réacteur Packed-Bed rempli de billes d'alumine, le protocole expérimental est plus complexe. En raison de la porosité de l'alumine, le polluant, ses sous-produits et en particulier le  $\text{CO}_2$  vont être adsorbés sur les surfaces des billes. Dans ce protocole expérimental, le nettoyage du réacteur est donc plus long, à cause de cette adsorption qui peut se produire avec le  $\text{CO}_2$  ambiant quand le réacteur n'est pas utilisé. Le temps de nettoyage du réacteur atteint alors jusqu'à 3 ou 4 heures. Les étapes à répéter dans ce protocole sont différentes que celles de la DBD :

1. Décharge dans l'air propre pour une tension appliquée, une fréquence et un débit fixés. A cette étape les mesures du blanc chimique sont effectuées.
2. Saturation des billes d'alumine avec le n-hexane sans décharge. Il faut attendre que la concentration en sortie du réacteur n'évolue plus, ce qui correspond à la saturation des billes, pour s'assurer qu'une baisse de concentration du polluant qu'on pourrait attribuer à une dégradation ne soit pas causée par des pertes dues à l'adsorption. Cette étape dure une heure et demi.
3. Décharge dans l'air à une concentration initiale donnée de n-hexane pour les mêmes conditions (tension appliquée, fréquence et débit) qu'à la première étape. Les mesures de dégradation et des sous-produits sont effectuées à cette étape.

Cette série d'étapes est répétée en variant la tension appliquée à chaque fois.

Pendant les décharges, dans l'air propre ou pollué, la couleur des billes situées après la zone de la décharge passe du blanc au rose clair. Ce phénomène temporaire disparaît après l'arrêt de la décharge et est dû à l'exposition de la surface des billes à l'ozone.

### **3.10.3 . Protocole expérimental pour le couplage d'un module membranaire à un réacteur Packed-Bed**

Pour l'étude du couplage, le réacteur Packed-Bed est utilisé et la molécule traitée est le n-hexane. Dans cette étude, la concentration initiale en n-hexane est fixée à 10 ppm. Cette concentration est introduite dans le module membranaire avec un flux d'air de 100 mL/min. Un certain pourcentage du n-hexane va traverser la membrane et sera dilué par le sweep gaz. Le flux d'air introduit dans la décharge contenant le n-hexane est le sweep gaz avec un flux de 30 mL/min.

Les billes de tamis-moléculaire sont présentes en sortie du plasma pour éliminer l'ozone. Or le tamis-moléculaire peut adsorber le n-hexane, il faut donc s'assurer que l'élimination de ce dernier est uniquement due à l'effet de la décharge. Pour cela il faut avant tout contrôler que la décharge élimine tout le n-hexane même pour des densités d'énergies faibles. Ces mesures sont effectuées pour un débit de 30 mL/min et 10 ppm de n-hexane. Le protocole comprend les étapes suivantes :

1. Vérification de la mesure de n-hexane introduit dans le module membranaire. Des mesures de concentration sont effectuées en amont de l'entrée du module et nécessitent environ 2,5 heures pour se stabiliser. Cette étape correspond à la saturation des billes du réacteur.
2. Mesure du rendement de référence, obtenue avec la membrane uniquement, en l'absence du plasma en utilisant un sweep gaz pour diluer le n-hexane dans le perméat. On rappelle que le rendement correspond au pourcentage du n-hexane qui a traversé la membrane. Pour cela un débit de 10 ppm de n-hexane à 100 ml/min est introduit dans le mo-

dule membranaire, et la mesure du n-hexane est effectuée au niveau du rétentat afin d'obtenir le rendement.

3. Mesure du rendement avec couplage du module membranaire au plasma. Dans cette étape, le n-hexane dilué par le sweep gaz dans le perméat est introduit dans le réacteur pour être traité dans la décharge à une *SED* donnée, et ensuite repompé dans le perméat. Le traitement du n-hexane par la décharge permet d'augmenter le rendement de la membrane. On effectue des mesures dans le rétentat pour calculer ce rendement.
4. Nettoyage du réacteur.

Ces étapes sont répétées plusieurs fois en augmentant la *SED* via la tension appliquée.

## 4 - Élimination des COV par plasma non-thermique

Ce chapitre présente l'étude de la dégradation de nos trois COV par plasma non-thermique en prenant en compte l'influence de plusieurs paramètres : la concentration initiale du COV, la géométrie du réacteur, la nature du plasma, et la forme de l'impulsion de tension. Les trois molécules étudiées sont le n-hexane ( $C_6H_{14}$ ), le formaldéhyde ( $CH_2O$ ), et le dichlorométhane ou DCM ( $CH_2Cl_2$ ).

L'étude concernant le n-hexane est la plus complète. Elle permet de valider des conditions expérimentales optimales qui seront retenues pour des études comparatives pour le traitement des deux autres molécules. Dans un premier temps nous présentons la réactivité de la DBD en soulignant l'intérêt de la formation d'ozone. Les résultats obtenus pour l'élimination des COV sont ensuite présentés en fonction de l'influence de différents paramètres.

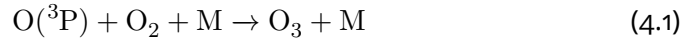
### 4.1 . Réactivité dans les mélanges de gaz atmosphériques

#### 4.1.1 . Production d'ozone

La génération d'ozone dans les décharges électriques a beaucoup été étudiée en particulier par Eliasson et Kogelschatz [196, 197]. La mesure d'ozone dans un mélange de gaz contenant de l'oxygène traité par plasma non-thermique permet d'évaluer la réactivité de ce plasma via la production d'oxygène atomique. L'ozone provient d'un bilan de réactions chimiques qui ont lieu dans le plasma [196, 198, 199].

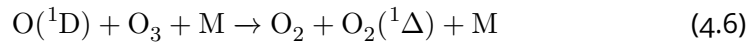
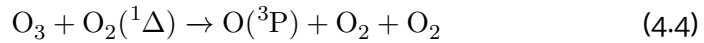
Les mélanges de gaz atmosphériques utilisés sont composés principalement de  $O_2$  et  $N_2$ . Les énergies d'ionisation et de dissociation de  $O_2$  étant inférieures à celles de  $N_2$  [102], c'est l'oxygène qui est le plus susceptible d'être ionisé ou dissocié par des interactions avec les électrons énergétiques générés par le plasma.

La réaction principale de la production d'ozone est la réaction de recombinaison de l'oxygène atomique à l'état fondamental  $O(^3P)$  avec l'oxygène moléculaire  $O_2$  présent dans l'air :



Où  $M$  représente une molécule du gaz.

Concernant la dégradation de l'ozone, différentes réactions jouent un rôle important :



On observe que, dans ces réactions, le mécanisme de production et de dégradation de l'ozone fait intervenir l'oxygène atomique à l'état fondamental ou excité. Or l'oxygène atomique  $O(^3P)$  est une espèce réactive capable d'initier des réactions d'oxydation avec les COV, il est donc possible de relier les mesures d'ozone à la réactivité du plasma. **Blin-Simiand et al.** [122] ont estimé la densité d'oxygène atomique à l'état fondamental  $N_O$  produit dans le volume de la décharge par impulsion de tension comme étant fonction de la température  $T$ , de la densité totale de charge  $N_T(T)$  et de la fréquence de renouvellement du gaz dans la zone de décharge  $\Phi_R(T)$ , en l'exprimant par la relation suivante :

$$N_O = \alpha(T, P_{O_2})N_T(T)\Phi_R(T) \quad (4.7)$$

Où  $P_{O_2}$  représente la densité d'oxygène moléculaire dans l'air à tempéra-

ture ambiante. Dans leurs conditions expérimentales, avec une DBD générée par des impulsions haute-tension, la moyenne d'oxygène atomique calculée est de l'ordre de  $10^{14} - 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Notons que ce résultat n'est valable que pour des concentrations d'ozone constantes dans le temps.

La figure 4.1 ainsi que le tableau 4.1 représentent la production d'ozone que nous obtenons dans l'air en fonction de la densité d'énergie (figure 4.1a) et de la tension appliquée (figure 4.1b) dans une DBD avec l'alimentation électrique  $A_1$  qui a une impulsion de tension semi-sinusoidale. Deux séries de mesures sont présentées, la première pour un débit de 0,5 L/min, ce qui correspond aux points en noir, la seconde pour un débit de 1 L/min, correspondant aux points rouges. Ces mesures sont obtenues dans des conditions expérimentales identiques, pour une fréquence de répétition égale à 500 Hz en variant seulement la tension appliquée pour chaque débit.

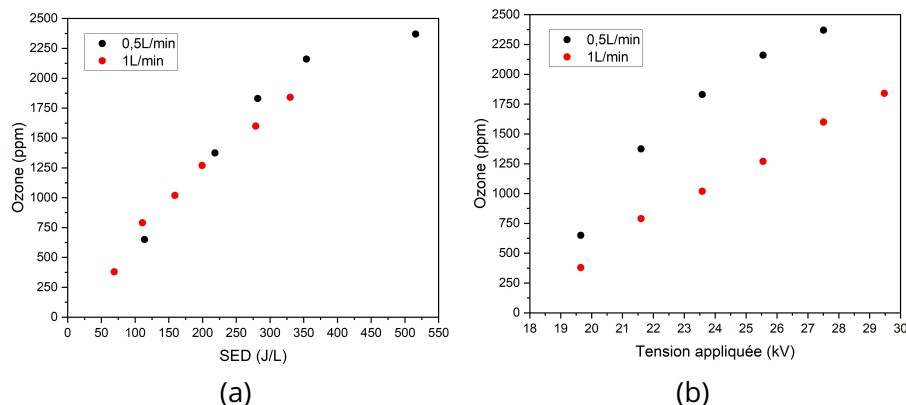


Figure 4.1 – **Production d'ozone dans l'air en fonction de la SED (a) et de la tension appliquée (b) dans une DBD pour une fréquence de répétition de 500 Hz et des débits de 0.5 L/min (noir) et 1 L/min (rouge).**

Nous observons que la production d'ozone augmente avec l'énergie déposée dans l'air propre ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans d'autres études [131, 200]. L'ozone produit croit aussi avec la tension appliquée dans le plasma. On peut souligner que pour des débits différents, la pro-

| 0,5 L/min    |           |             | 1 L/min      |           |             |
|--------------|-----------|-------------|--------------|-----------|-------------|
| Tension (kV) | SED (J/L) | Ozone (ppm) | Tension (kV) | SED (J/L) | Ozone (ppm) |
| 19.6         | 114       | 650         | 19.6         | 69        | 380         |
| 21.6         | 218       | 1375        | 21.6         | 111       | 790         |
| 23.6         | 282       | 1830        | 23.6         | 159       | 1020        |
| 25.5         | 354       | 2160        | 25.5         | 200       | 1270        |
| 27.5         | 516       | 2370        | 27.51        | 280       | 1600        |
|              |           |             | 29.4         | 330       | 1840        |

**Table 4.1 – Mesures d’ozone dans l’air dans une DBD pour une fréquence de répétition de 500 Hz et des débits de 0.5 L/min et 1 L/min.**

duction d’ozone reste identique en fonction de la densité d’énergie. En effet, dans ces conditions, le champ électrique créé dans le gaz augmente, permettant d’accélérer un nombre plus important d’électrons énergétiques, ce qui induit plus de réactions entre ces électrons et les molécules du gaz. En effet **Chen et Davidson (2003)**, grâce à un modèle numérique [201], montrent que les décharges couronne négatives produisent plus d’ozone car elles génèrent presque 10 fois plus d’électrons énergétiques que les décharges couronne positives dans les mêmes conditions expérimentales. Le taux de dissociation de l’oxygène moléculaire augmente si plus d’électrons énergétiques sont disponibles pour les réactions de dissociation, ce qui entraîne la formation de plus d’oxygène atomique, impliqué dans la formation d’ozone.

Sur la figure 4.2 et le tableau 4.2, nos mesures d’ozone sont présentées en

| Tension (kV) | Ozone (ppm) |      |     |
|--------------|-------------|------|-----|
|              | Oxygène     | 20%  | 10% |
| 19,65        | 650         | 980  | 470 |
| 21,6         | 1375        | 1215 | 530 |
| 23,58        | 1830        | 1475 | 575 |
| 25,55        | 2160        | 1775 | 570 |
| 27,51        | 2370        | 1400 | 380 |

**Table 4.2 – Mesures ozone dans une DBD pour différentes concentrations de O<sub>2</sub> dans l’azote pour une fréquence de 500 Hz et un débit de 0,5 L/mn**

fonction de la tension appliquée pour les différentes concentrations initiales

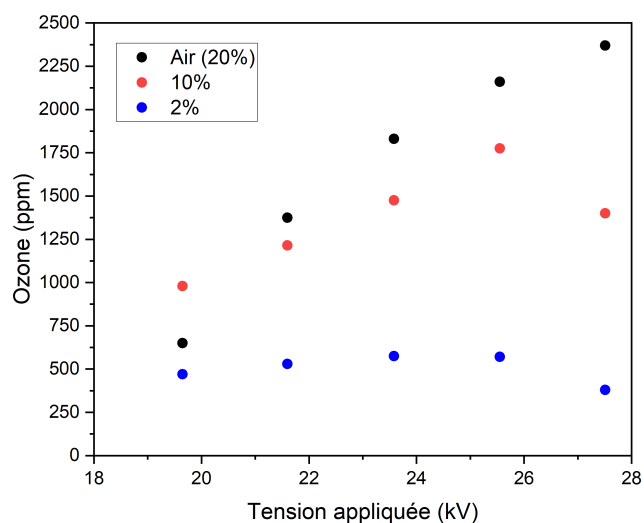


Figure 4.2 – **Influence de la concentration initiale d’oxygène de 2% (bleu), 10% (rouge) et 20% (noir) sur la production d’ozone dans une DBD en fonction de la tension appliquée pour une fréquence de répétition de 500 Hz et un débit de 0,5 L/min**

d’oxygène dans l’azote : 2%, 10% et 20% pour les mêmes conditions expérimentales (fréquence de répétition 500 Hz, débit 0,5 L/min et alimentation électrique  $A_1$ ). L’ozone généré dans le plasma augmente avec la concentration initiale de l’oxygène. On observe un effet de décroissance qui sera expliqué dans la partie 4.1.1.

Sur la figure 4.3, nos mesures d’ozone dans l’air sont présentées en fonction de la tension appliquée dans la DBD et dans le réacteur PB. Ces résultats sont obtenus dans les mêmes conditions expérimentales (fréquence de répétition 500 Hz et l’alimentation électrique  $A_1$ ) et pour deux débits différents 0,5 L/min et 1 L/min.

La concentration d’ozone la plus faible a été obtenue en utilisant le réacteur PB rempli de billes d’alumine, elle est de l’ordre de 20% de la mesure d’ozone obtenue par la DBD, ce qui suggère que le réacteur PB avec billes d’alumine inhibe l’émission d’ozone.

Il est observé qu’avec un réacteur Packed-Bed la production d’ozone est moins



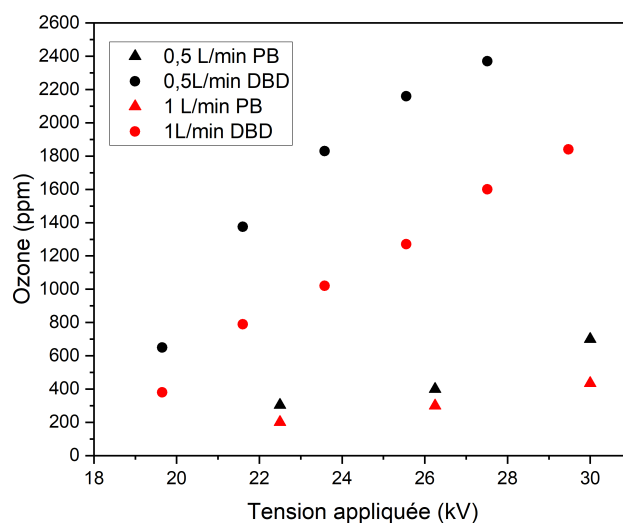


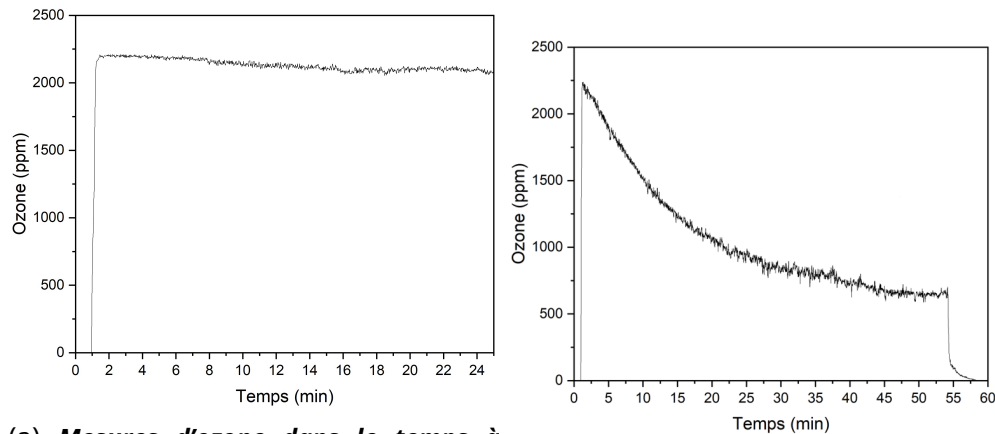
Figure 4.3 – **Mesure d’ozone dans l’air en fonction de la tension appliquée (kV) pour le réacteur Packed-Bed et la DBD pour une fréquence de répétition 500 Hz**

importante que dans un réacteur sans billes pour des géométries identiques [202]. Ceci est expliqué par des phénomènes d’adsorption ou décomposition de l’ozone sur la surface des billes [202]. Dans un article de revue, **Chen et al. (2008)** présentent l’influence de la nature et les dimensions des billes sur la production d’ozone dans un réacteur Packed-Bed [203]. Ils trouvent que le matériau des billes de remplissage d’un réacteur PB influence le degré de décomposition du  $O_3$ . La constante diélectrique du matériau des billes joue aussi un rôle dans la production d’ozone avec un réacteur Packed-Bed, les meilleurs résultats étant obtenus pour des faibles constantes [204].

### Effet thermique

Comme observé sur la figure 4.1b, la mesure d’ozone commence à se stabiliser et tendre vers un plateau pour une tension appliquée supérieure à 27 kV pour 0,5 L/min dans l’air. Dans les mélanges d’azote et d’oxygène avec une teneur en oxygène inférieure à celle de l’air synthétique (2% et 10%), il est

observé sur la figure 4.2 que la mesure d’ozone commence à décroître pour une tension appliquée aux alentours de 26 kV.



(a) **Mesures d’ozone dans le temps à 500 Hz**

(b) **Mesures d’ozone dans le temps à 1500 Hz**

Figure 4.4 – **Mesure d’ozone en fonction de la durée de fonctionnement de la décharge pour une fréquence de répétition de a) 500 Hz et b) 1500 Hz dans une DBD un débit de 0.5 L/min et une tension appliquée égale à 25,5 kV et 23,6 kV respectivement.**

Sur la figure 4.4 on présente l’évolution de la mesure d’ozone pendant la durée de la décharge dans l’air, pour une fréquence de répétition de 500 Hz (figure 4.4a), et pour une fréquence de répétition de 1500 Hz (figure 4.4b), les autres conditions expérimentales étant identiques.

Une diminution de la mesure d’ozone est observée au cours du temps de fonctionnement de la décharge jusqu’à la stabilisation. Elle est de plus de 1000 ppm à 1500 Hz. Dans ces conditions, il faut plus d’une heure de fonctionnement de la décharge pour arriver à une stabilisation de la concentration en ozone. A la fréquence de 500 Hz (figure 4.4a), l’ozone diminue de 100 ppm pendant la décharge sur une durée de fonctionnement de 25 minutes. L’effet thermique à cette fréquence de répétition de 500 Hz est donc minime.

Ce phénomène peut s’expliquer par un réchauffement du gaz dû au dépôt d’énergie électrique, ainsi  $T_{gaz}$  augmente (par effet joule) [205]. **Jodzis et Barran (2020)** ont fait une étude sur l’influence de la température sur la décomposition de l’ozone. Ils observent que, sans décharge, il faut chauffer le gaz

(N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> (20%)) à des températures très importantes, supérieures à 90°C, pour observer une diminution de la mesure d'ozone de 8-9%. Par contre dans une décharge électrique, l'ozone se décompose à des puissances relativement faibles (0.5 W) sans chauffage important du gaz, ils expliquent ce phénomène par les interactions de l'ozone avec les différentes espèces générées par la décharge [206].

En effet, quand la température du gaz augmente, les coefficients de vitesses des réactions varient. En particulier le coefficient de vitesse de la réaction de production du O<sub>3</sub> (4.1), exprimé en cm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>, diminue si  $T_{gaz}$  augmente :

$$k_{O_3}(T) = 2,5 \cdot 10^{-35} \exp\left(\frac{970}{T_{gaz}}\right)$$

Par contre les coefficients de vitesse des réactions de production des NO<sub>x</sub>, en particulier NO<sub>2</sub> (4.2) et NO<sub>3</sub> (4.3), exprimés en cm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>, augmentent avec  $T_{gaz}$  :

$$k_{NO_2}(T) = 2,08 \cdot 10^{-12} \exp\left(-\frac{1401}{T_{gaz}}\right)$$

$$k_{NO_3}(T) = 1,62 \cdot 10^{-13} \exp\left(-\frac{2511}{T_{gaz}}\right)$$

En effet si la température du gaz augmente, la réaction de production de l'ozone devient plus lente, mais les réactions de dissociation de l'ozone produisant des NO<sub>x</sub> deviennent plus rapides, ce qui induit une baisse de sa production dans un plasma.

Pour **Liang et al. (2013)** cette diminution d'ozone peut être aussi expliquée par la génération d'une quantité plus importante d'électrons très énergétiques à des tensions appliquées importantes pouvant dissocier l'ozone [207].

Il est intéressant d'observer dans notre étude comment évolue cet effet en présence d'un COV comme le formaldéhyde par exemple.

La figure 4.5 représente l'évolution des concentrations de O<sub>3</sub> et CH<sub>2</sub>O mesurées dans la décharge en fonction du temps avec les énergies correspondantes. On observe une diminution d'ozone, et l'augmentation de l'énergie

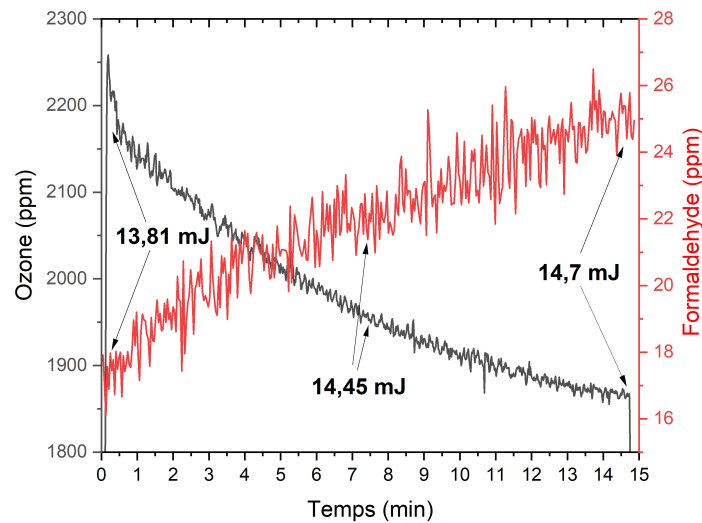


Figure 4.5 – **Mesure d’ozone en sortie du réacteur dans l’air contenant 50 ppm de formaldéhyde pour 29,5 kV à 1 L/min et 500 Hz**

et de la concentration de formaldéhyde dans le temps. Une explication peut être qu’une partie de l’énergie déposée dans le plasma est perdue par effet thermique, ce qui réduit l’élimination des COV.

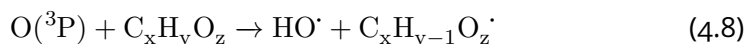
Pour s’affranchir de cet effet de chauffage, nous avons travaillé à une fréquence de répétition de 500 Hz, avec des tensions appliquées inférieures à 25 kV. Dans ces conditions, l’effet thermique observé dans le plasma est minime, et les mesures en temps réel restent relativement stables pendant le fonctionnement de la décharge.

#### 4.1.2 . Initiation de l’oxydation

Les mesures d’ozone que nous avons présentées dans le paragraphe précédent sont donc importantes dans un plasma parce qu’elles sont directement liées à la production de l’oxygène atomique  $O(^3P)$  qui joue un rôle essentiel dans le traitement des COV dans l’air. C’est ce que nous allons présenter dans ce qui suit.

Comme exposé ci-dessus, la réaction (4.1) est principalement responsable de la production d’ozone dans l’air, mais en présence d’un COV, une réaction sup-

plémentaire va avoir lieu :



Dans l'air propre la réaction (4.1) est principalement responsable de la consommation de l'oxygène atomique. Mais dans l'air pollué, les réactions (4.8) et (4.1) sont en compétition pour la consommation de l'oxygène atomique dans un plasma d'air pollué. Ceci se traduit par une différence de production d'ozone, dans les mêmes conditions expérimentales, dans une décharge dans l'air propre et dans une décharge dans l'air pollué. En présence d'un COV, la mesure d'ozone est moins importante que dans l'air propre. Ceci s'explique par la compétition des deux réactions citées, une partie de l'oxygène atomique est consommée par la réaction (4.8), il reste donc moins d'oxygène atomique disponible pour la formation d'ozone. Notons que la réactivité de l'ozone avec les COV est négligeable [208], en particulier dans le cas d'un hydrocarbure saturé comme le n-hexane.

Ceci est illustré par la figure 4.6 qui représente la mesure de cette molécule

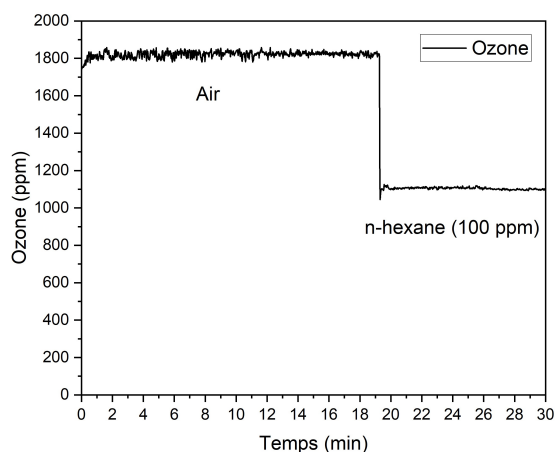
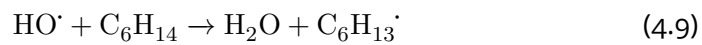


Figure 4.6 – **Mesure d'ozone en sortie du réacteur dans l'air et dans 100 ppm de n-hexane pour 23,5 kV à 0,5 L/min et 500 Hz**

en fonction du temps. Pour ces mesures en continu dans une DBD, nous introduisons d'abord de l'air propre, puis à partir de 19 minutes, 100 ppm de n-hexane sont envoyés dans la décharge pendant 11 minutes, dans les mêmes

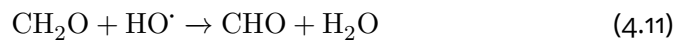
conditions expérimentales. Dès l'ajout des 100 ppm de n-hexane, une diminution de l'ozone mesuré est observée, passant de 1850 ppm à 1000 ppm. Cette diminution provient de la perte d'oxygène atomique par réaction du O(<sup>3</sup>P) avec le n-hexane.

Dans le cas du n-hexane, la réaction (4.8) est responsable non seulement de l'initiation de l'oxydation du n-hexane, mais aussi de la production d'une espèce réactive HO·, le radical hydroxyle, représenté par la réaction suivante :



La réaction du n-hexane avec HO· est plus rapide que celle avec l'oxygène atomique avec les constantes de réactions égales à  $k_O = 9,06 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $T = 298 \text{ K}$ ) ([209]) et  $k_{OH} = 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $T = 298 \text{ K}$ ) [210].

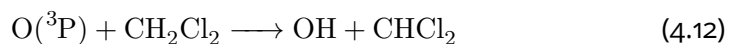
Dans le cas du formaldéhyde des réactions similaires sont mises en jeu :



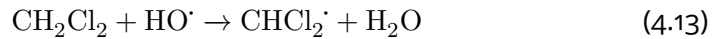
Là aussi le radical hydroxyle est plus réactif avec le formaldéhyde que l'oxygène atomique avec les coefficients de vitesse égales à  $k_O = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $T = 298 \text{ K}$ ) ([211]) et  $k_{OH} = 1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ( $T = 298 \text{ K}$ ) [212].

L'efficacité du plasma n'est pas la même pour traiter tous les COV, l'énergie nécessaire pour briser les liaisons dans une molécule dépend en effet largement de la nature de la molécule traitée.

Dans le cas de la troisième molécule étudiée, le dichlorométhane CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, nous avons à la fois des liaisons C-H et des liaisons C-Cl, ce qui implique une autre réactivité. Nous pouvons en effet noter que le coefficient de réaction de l'oxygène atomique O(<sup>3</sup>P) avec le DCM est faible ( $10^{-16} \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molecule}^{-1}$ ) ( $T = 298 \text{ K}$ ) [213] :



Et dans le cas de la réaction avec le radical hydroxyle ( $k_{OH} = 1,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molecule}^{-1}$ ) [214] :



L'oxygène atomique et le radical hydroxyle ne sont pas les seules espèces réactives responsables de l'élimination des COV, mais elles vont principalement déclencher les réactions d'oxydation, qui sont très importantes dans le processus d'élimination des COV. Les mesures d'ozone sont alors toujours effectuées pour évaluer l'efficacité des plasmas.

Dans les parties suivantes nous allons présenter l'efficacité des réacteurs pour traiter les trois COV choisis dans ce travail de thèse dans différentes conditions expérimentales.

## **4.2 . Traitement du n-hexane par une DBD**

On présentera dans cette partie les résultats obtenus concernant l'influence de différents paramètres sur le processus de dégradation du n-hexane, et ensuite on présentera la capacité de notre réacteur à traiter différents COV, le formaldéhyde et le dichlorométhane, en les comparant au n-hexane.

### **4.2.1 . Influence de la forme de l'impulsion de tension**

Dans cette partie on s'intéresse à l'influence de la forme de l'impulsion de tension sur la capacité du plasma à traiter le n-hexane. On présente une comparaison de l'élimination du n-hexane dans une DBD en utilisant les deux alimentations, présentées dans la partie 3.4, avec des temps de croissances différents, un temps de croissance de 100 ns avec une forme semi-sinusoidale  $A_1$ , et un temps de croissance de 25 ns avec une forme carrée  $A_2$  [215].

La figure 4.7 montre l'élimination de 25 ppm de n-hexane en fonction de la SED pour des conditions expérimentales stables et identiques, avec un débit d'air de 0,5 L/min et une fréquence de répétition de 500 Hz. On présente deux séries de points, ceux obtenus avec l'alimentation  $A_1$  en noir et ceux obtenus

avec l'alimentation  $A_2$  en rouge. Ces points sont alignés sur une courbe de décroissance exponentielle, avec des coûts énergétiques très proches  $\beta_{A_1} = 400$  J/L et  $\beta_{A_2} = 385$  J/L.

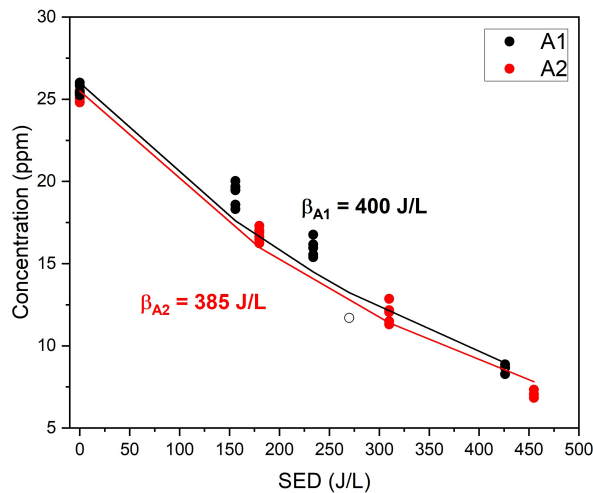


Figure 4.7 – *L'élimination du n-hexane en fonction de la densité d'énergie pour  $A_1$  (noir) et  $A_2$  (rouge) pour 0,5 L/min, 500 Hz*

Il apparaît que le passage d'une impulsion semi-sinusoidale à une impulsion carrée avec un temps de croissance plus court n'a quasiment pas d'influence sur l'élimination du n-hexane.

Nous avons vu l'importance de la mesure d'ozone pour déterminer la réacti-

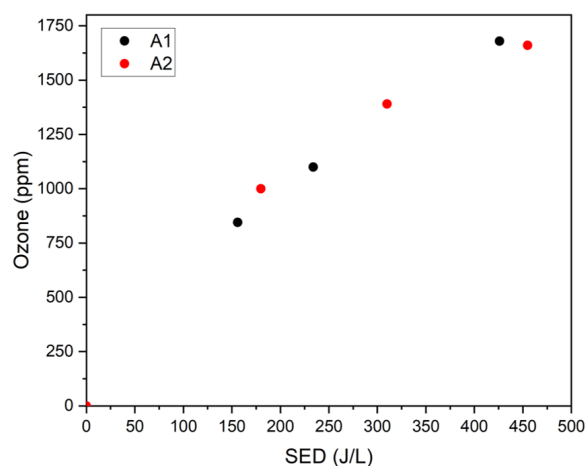


Figure 4.8 – *Mesures d'ozone pour 25 ppm de n-hexane en fonction de la densité d'énergie pour  $A_1$  (noir) et  $A_2$  (rouge) pour 0,5 L/min, 500 Hz*



tivité des plasmas, nous avons mesuré cette production d'ozone par les deux alimentations. Sur la figure 4.8 est présentée la mesure d'ozone en sortie de la DBD en fonction de la SED pour des conditions expérimentales stables et identiques, avec un débit d'air de 0,5 L/min et une fréquence de répétition de 500 Hz. En noir sont présentés les points obtenus avec l'alimentation  $A_1$  et en rouge ceux obtenus avec l'alimentation  $A_2$ . Ces résultats sont obtenus dans l'air contenant 25 ppm de n-hexane et non dans l'air propre. En effet l'alimentation  $A_2$  génère une décharge très instable dans l'air, ce qui entraîne des mesures d'énergie très difficiles voire impossibles. Les mesures d'ozone (figure 4.8) se placent sur une même courbe pour les deux alimentations, les réactivités des deux plasmas sont alors très proches, ce qui contribue à expliquer les résultats de la figure 4.7.

Dans cette étude, la forme de l'impulsion de tension a peu d'influence sur l'élimination du n-hexane. La manière dont l'énergie est déposée dans le plasma ne modifie ni la génération d'espèces réactives, ni l'efficacité de ce plasma.

Le seul intérêt d'utiliser une alimentation de forme carrée serait donc d'obtenir une même densité d'énergie pour une tension appliquée plus faible qu'avec l'alimentation sinusoidale. Avec l'alimentation  $A_2$  ces énergies ont en effet été obtenues pour des tensions appliquées autour de 17 kV alors qu'avec l'alimentation  $A_1$  on a besoin de tensions appliquées supérieures à 20 kV pour avoir les mêmes densités d'énergie.

Néanmoins ce dernier point a un intérêt minime du point de vue d'une étude expérimentale en laboratoire. Puisque nous n'observons pas de différence de dégradation entre les alimentations  $A_1$  et  $A_2$ , l'alimentation  $A_1$  sera utilisée dans le reste de ce travail de thèse, car elle est plus simple d'utilisation et permet des mesures d'énergies plus correctes.

#### **4.2.2 . Effet de la concentration initiale et du temps de passage**

Dans cette partie les influences de la concentration initiale et du temps de passage du n-hexane dans la DBD sont étudiés [216]. Les résultats présentés ci-dessous sont obtenus avec l'alimentation  $A_1$ , qui génère des impulsions de

haute-tension de forme semi-sinusoidale. La fréquence de répétition est fixée à 500 Hz, car l'effet thermique observé à cette fréquence est faible.

Le temps de passage  $t_{passage}$  (min) du n-hexane dépend du volume du réacteur et du flux de gaz qui le traverse. Il peut être exprimé de la manière suivante :

$$t_{passage} = \frac{V_{plasma}}{Flux} \quad (4.14)$$

Ce paramètre est important parce que la molécule de n-hexane voit des impulsions de tension avec une fréquence de 500 Hz, l'équivalent d'une impulsion toutes les 2 ms. Si le temps de séjour augmente, une molécule va subir un nombre d'impulsions plus important, ce qui peut avoir un effet sur son traitement. Le nombre d'impulsions  $n_{imp}$  subit par une molécule peut être exprimé de la manière suivante :

$$n_{imp} = t_{passage} \cdot f \quad (4.15)$$

Pour un débit de 1 L/min le temps de passage est de 0,18 s et à 0,5 L/min il double et devient égal à 0,36 s. Une molécule de n-hexane dans un débit 0,5 L/min va subir approximativement 180 impulsions haute tension, deux fois plus que pour un débit de 1 L/min.

Pour étudier l'influence du débit on a traité la même concentration de n-hexane par la DBD aux deux débits de 0,5 L/min et 1 L/min. La figure 4.9 montre l'élimination du n-hexane en fonction de la *SED* à ces deux débits, et on observe que les coûts énergétiques sont très proches, 420 J/L et 430 J/L respectivement pour 0,5 L/min et 1 L/min. Ce résultat est en accord avec le résultat présenté sur la figure 4.1a, où la mesure d'ozone en fonction de la densité d'énergie est en effet la même pour ces deux débits différents, ce qui traduit un même taux de production d'oxygène atomique par unité de volume, donc une même réactivité, dans les deux cas. Il est donc possible de comparer les coûts énergétiques obtenus indépendamment de la valeur du

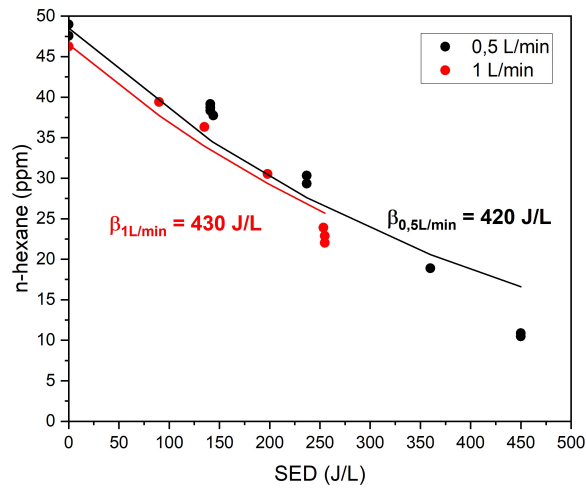
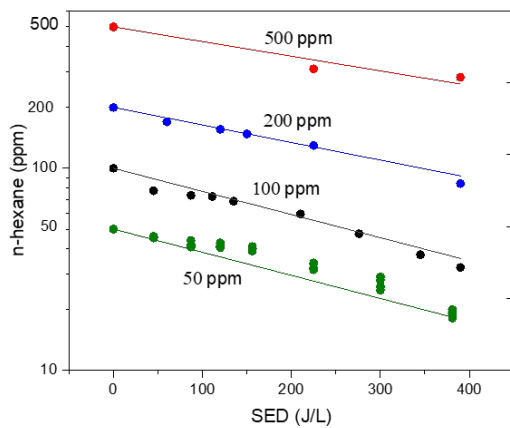


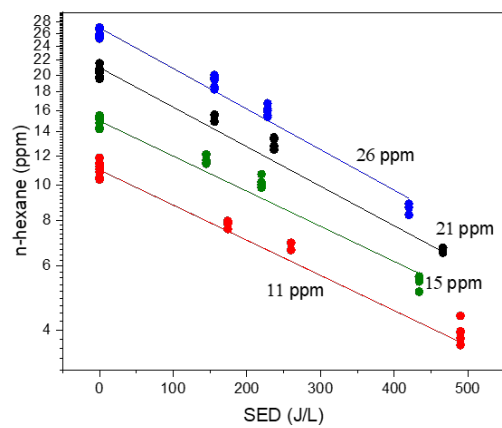
Figure 4.9 – **Comparaison de l'élimination du n-hexane à 50 ppm en fonction de la SED pour 500 Hz dans 0,5 L/min d'air (noir) et dans 1 L/min d'air (rouge)**

débit.

La figure 4.10 présente l'élimination du n-hexane en fonction de la SED déposée dans le réacteur. Les résultats sont obtenus avec des débits de gaz différents, un débit de 1 L/min pour les concentrations importantes, supérieures à 50 ppm (voir figure 4.10a), et un débit de 0,5 L/min pour les faibles concentrations (voir figure 4.10b). Le réacteur a la capacité de traiter une large gamme de concentrations dans un effluent de gaz pollué.



(a) **Résultats obtenus à 1 L/min**



(b) **Résultats obtenus à 0,5 L/min**

Figure 4.10 – **Élimination du n-hexane dans l'air en fonction de la SED pour 500 Hz**

A partir des résultats de la figure 4.10 on peut déduire les valeurs du coût énergétique  $\beta$  d'après la relation (2.28) aux différentes concentrations initiales présentées dans le tableau 4.3, et on observe que ce coût énergétique décroît de 600 J/L à 380 J/L pour des concentrations initiales de n-hexane comprises entre 500 ppm et 10 ppm.

|               | n-hexane (ppm) |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------|----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|               | 10             | 15  | 20  | 25  | 50  | 100 | 200 | 500 |
| $\beta$ (J/L) | 380            | 390 | 380 | 400 | 420 | 450 | 520 | 600 |

**Table 4.3 – Valeurs du  $\beta$  en fonction de la concentration initiale.**

Le coût énergétique est d'autant plus faible que la concentration initiale est basse mais atteint une valeur limite autour de 380 J/L pour les concentrations les plus faibles. Pour traiter 50% de 100 ppm de n-hexane, on consomme 275 J/L, alors que pour éliminer 50% de 50 ppm de n-hexane il suffit de déposer 250 J/L dans le plasma.

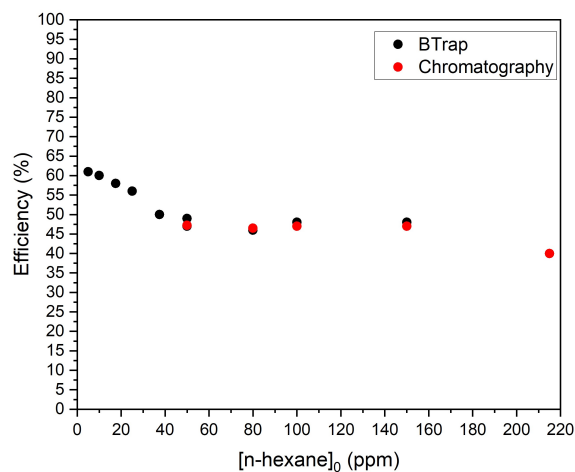


Figure 4.11 – **Efficacité de traitement du n-hexane [5-200] ppm à 500 Hz dans 0.5 L/min d'air, pour une tension appliquée de 24 kV et une SED de 225 J/L.**

Ce résultat est aussi observé en calculant l'efficacité de traitement du n-hexane en fonction de la concentration initiale présentée sur la figure 4.11

pour une SED de 225 J/L, et dans des conditions expérimentales stables.

$$Eff = \frac{[X] - [X]_0}{[X]_0} \cdot 100 \quad (4.16)$$

Où  $[X]$  et  $[X]_0$  représentent respectivement les concentrations du polluant en sortie du plasma et en entrée.

L'efficacité du traitement du n-hexane passe de 60% pour 5 ppm jusqu'à 47% pour 200 ppm, et commence à atteindre un minimum vers 50 ppm. Les mesures présentées sur la figure 4.11 montrent un bon accord entre les mesures du BTrap et celles du micro-GC.

### 4.2.3 . Influence de la composition du gaz

Dans cette partie on présente les résultats de l'élimination du n-hexane dans l'azote et la réactivité des états métastables de l'azote avec le plasma.

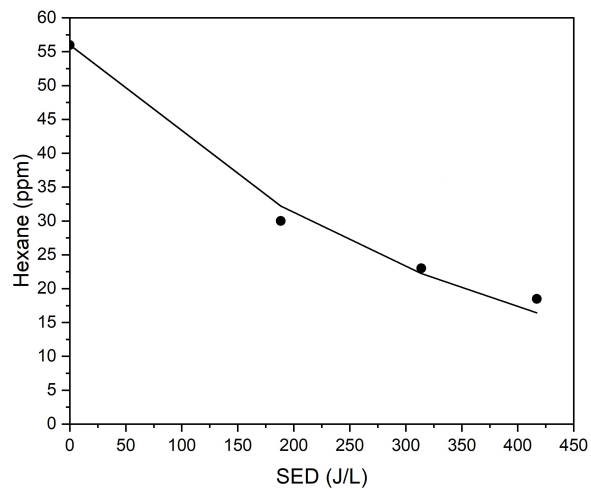


Figure 4.12 – **Élimination du n-hexane à 55 ppm en fonction de la SED pour 500 Hz et dans 0.5 L/min d'azote**

Sur la figure 4.12, l'élimination du n-hexane est présentée dans l'azote, en absence d'oxygène moléculaire. Le modèle cinétique de détermination de  $\beta$  est bien en accord avec les résultats expérimentaux. Notons que le traitement de l'hexane dans l'azote est moins efficace que dans les mélanges  $N_2/O_2$  pour une SED de 400 J/L et pour 55 ppm de n-hexane on a un taux d'élimination

de 60% alors que dans l'air pour une même énergie et dans les mêmes conditions, on obtient un taux d'élimination de 70%.

Toutes ces études montrent que l'air synthétique est le meilleur milieu pour le traitement du n-hexane.

### 4.3 . Traitement du n-hexane par un réacteur Packed-Bed

Dans cette partie on compare le traitement du n-hexane par deux réacteurs différents, i.e. deux plasmas de natures différentes, une DBD générée dans un réacteur d'une géométrie fil-cylindre, et un réacteur Packed-Bed, de même géométrie et de dimensions proches de la DBD mais rempli de billes d'alumine. La figure 4.13 compare l'élimination du n-hexane dans les mêmes

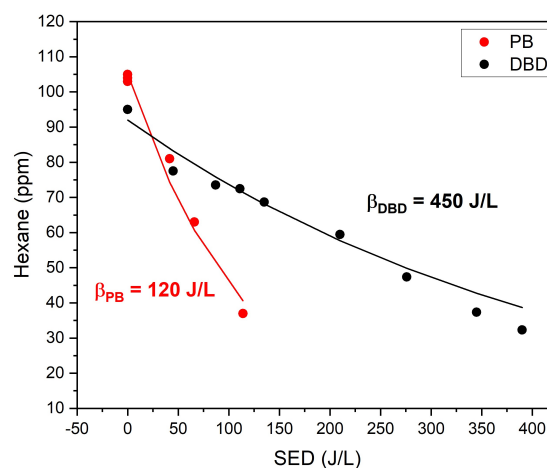


Figure 4.13 – **Élimination du n-hexane en fonction de la SED pour le réacteur PB (rouge) et la DBD (noir) pour des concentrations initiales très proches, 95 ppm dans la DBD et 105 ppm dans le réacteur Packed-Bed pour un débit de 0,5 L/min et une fréquence de répétition de 500 Hz**

conditions expérimentales en fonction de la SED pour ces deux réacteurs, avec les mesures obtenues avec une DBD présentées en noir, et celles obtenues avec le réacteur Packed-Bed présentées en rouge, pour des concentrations initiales respectives de 95 ppm et 105 ppm. A partir de ces mesures, on peut déduire le coût énergétique de chaque réacteur comme étant  $\beta_{DBD} = 450 \text{ J/L}$  et  $\beta_{PB} = 120 \text{ J/L}$ .

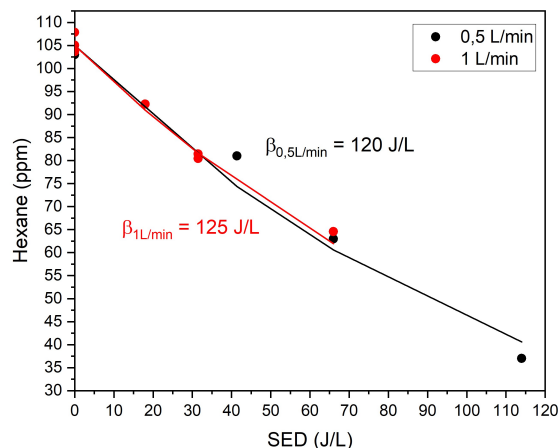


Figure 4.14 – **Élimination du n-hexane en fonction de la SED dans le réacteur PB pour un débit de 1 L/min (rouge) et un débit de 0,5 L/min (noir) pour 105 ppm de n-hexane à 500 Hz**

La figure 4.14 permet de comparer l'élimination de 105 ppm de n-hexane dans un réacteur Packed-Bed dans les mêmes conditions expérimentales en fonction de la SED pour deux débits différents, 0,5 L/min en noir et 1 L/min en rouge. Les coûts énergétiques obtenus sont très proches,  $\beta_{0,5} = 120$  J/L pour un débit de 0.5 L/min et  $\beta_1 = 125$  J/L pour un débit de 1 L/min. Dans ces conditions, le temps de passage d'une molécule dans le réacteur PB n'a donc pas d'influence sur le traitement.

Comme expliqué dans la partie 2.2.3 la géométrie des réacteurs impacte le comportement de la décharge, et le traitement des COV. Les réacteurs Packed-Bed permettent l'intensification des champs électriques entre les points de contact des billes, ce qui augmente l'efficacité du réacteur [217].

Nous observons effectivement une grande amélioration du traitement un avec le réacteur PB rempli de billes en alumine, en accord avec la littérature [202].

#### 4.4 . Traitement du formaldéhyde par une DBD

Le formaldéhyde  $\text{CH}_2\text{O}$  est un des COV les plus étudiés dans le domaine des plasmas non thermiques, il est un sous-produit majoritaire issu de la dégradation de différents COV, c'est un produit de fin de chaîne d'oxydation

[218]. Nous avons fait une étude plus restreinte sur le formaldéhyde que sur le n-hexane, en nous plaçant dans les conditions optimales de dégradation obtenues pour le n-hexane et en nous servant des données de la littérature que nous présentons brièvement ci-dessous.

Dans cette partie sont présentés nos résultats sur la dégradation du formaldéhyde par une DBD, pour comparer la capacité du même réacteur pour traiter le n-hexane, et le formaldéhyde. Le suivi de la dégradation du formaldéhyde a été effectué par spectrométrie de masse, en utilisant  $\text{H}_3\text{O}^+$  comme ion pré-curseur.

Sur la figure 4.15, on compare le traitement du formaldéhyde et du n-hexane par la même DBD dans des conditions expérimentales très voisines (de débit de 1 L/min et de fréquence de 500 Hz). Deux séries de points sont présentées, en rouge l'élimination du formaldéhyde en fonction de la SED pour une concentration initiale de 55 ppm, et en noir pour 45 ppm de n-hexane, deux valeurs très proches donc comparables. A partir de ces points, on peut déduire les coûts énergétiques de chaque molécule,  $\beta_{\text{CH}_2\text{O}} = 120 \text{ J/L}$ , et  $\beta_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = 430 \text{ J/L}$ . Le coût énergétique obtenu dans cette étude est en accord avec le travail de **Simiand et al. (2016)** qui ont mesuré un facteur  $\beta$  de 100 J/L pour le traitement du formaldéhyde par une DBD à 20°C [126]. Pour éliminer 50% du formaldéhyde on a besoin de déposer 125 J/L dans la DBD, mais pour le n-hexane il faut déposer au moins 250 J/L. Le formaldéhyde est beaucoup plus facile à éliminer que le n-hexane pour ces concentrations.

Ce résultat est aussi observé en termes d'efficacité de traitement des deux molécules. Sur la figure 4.16 on compare l'efficacité de traitement du formaldéhyde à celle du n-hexane dans les mêmes conditions expérimentales. Deux séries de points sont présentées, l'efficacité de traitement du formaldéhyde en fonction de la concentration initiale ( $\Delta$  sur figure 4.16) et l'efficacité de traitement du n-hexane en fonction de la concentration initiale ( $\circ$  sur figure 4.16). Comme pour le n-hexane, l'efficacité de traitement du formaldéhyde diminue



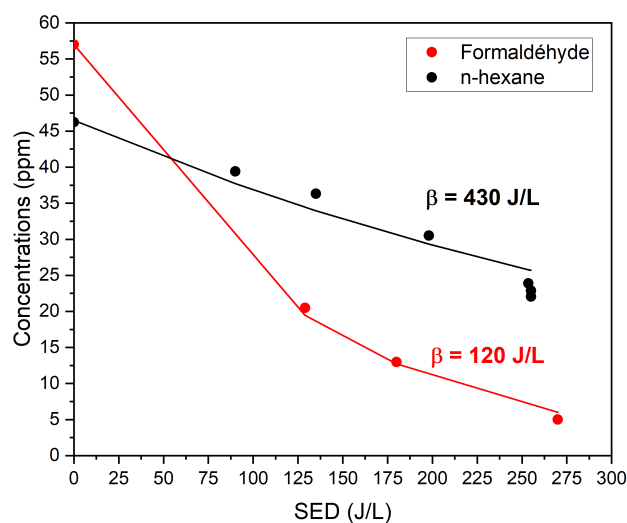


Figure 4.15 – **Élimination du formaldéhyde et du n-hexane en fonction de la SED dans une DBD dans l'air pour un débit de 1 L/min et une fréquence de répétition égale à 500 Hz pour deux concentrations initiales très proches 55 ppm de formaldéhyde (rouge) et 45 ppm de n-hexane (noir)**

quand la concentration initiale augmente, de 100% jusqu'à 80% respectivement pour 15 ppm et 125 ppm. Les efficacités de traitement du formaldéhyde sont beaucoup plus élevées que celles du n-hexane, on obtient une efficacité de 100% pour 30 ppm de formaldéhyde alors qu'elle n'est que de 55% pour 25 ppm de n-hexane.

Notre réacteur est donc très efficace pour le traitement du formaldéhyde, et les coûts énergétiques sont plus faibles pour le formaldéhyde que pour le n-hexane. Mais l'efficacité de traitement diminue quand la concentration initiale augmente, comme dans le cas du n-hexane.

#### 4.5 . Traitement du dichlorométhane par une DBD

Le traitement du dichlorométhane (DCM)  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  par plasma est peu étudié. C'est une molécule avec une structure qui, contrairement au n-hexane et

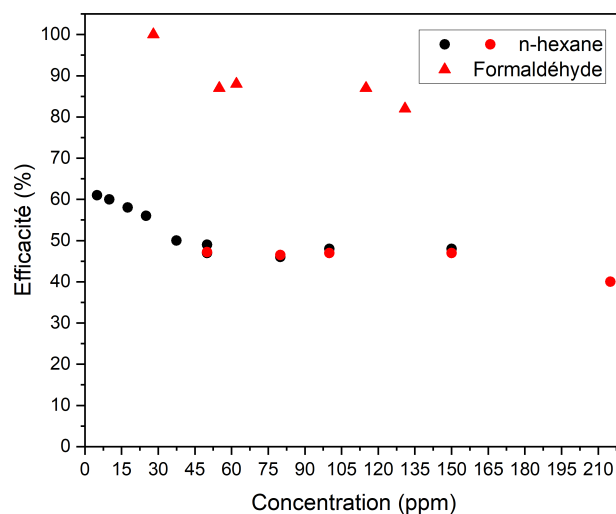


Figure 4.16 – **Élimination du formaldéhyde et du n-hexane en fonction de la concentration initiale dans une DBD dans l'air pour une SED de 225 J/L et une fréquence de répétition égale à 500 Hz pour deux débits différents 1 L/min pour le formaldéhyde et 0,5 L/min pour le n-hexane**

au formaldéhyde, contient des liaisons C-Cl, moins courantes dans les COV. Par ailleurs son mécanisme de dégradation n'est pas complètement connu [219].

La concentration d'oxygène moléculaire est un facteur qui a une importance sur l'élimination du dichlorométhane, mais d'autres facteurs sont étudiés aussi.

Dans cette partie sont présentés nos résultats concernant le traitement du dichlorométhane par DBD afin de trouver les meilleures conditions pour son traitement. Le suivi de la dégradation du DCM a été effectué avec la micro-GC. En effet les précurseurs utilisés par ailleurs par le BTrap ne sont pas adaptés pour détecter la molécule, car le  $H_3O^+$  ne réagit pas avec le DCM et le  $O_2^+$  crée un massif de pics autour de la masse  $m/z = 85$  qui correspond au DCM, ce qui rend très difficiles l'identification et la quantification de la molécule.

En premier lieu nous étudions l'influence de la concentration en oxygène sur l'efficacité de la DBD pour traiter le dichlorométhane, avec deux études effec-

tuées, pour des mélanges  $N_2/O_2(90/10)$  et  $N_2/O_2(98/2)$ . Les autres conditions expérimentales sont identiques. La fréquence de répétition est fixée à 500 Hz et le débit de gaz est fixé à 1 L/min. L'alimentation électrique utilisée est la  $A_1$  qui génère une impulsion de tension semi-sinusoidale. La figure 4.17 représente le traitement de 25 ppm de DCM en fonction de la SED pour ces conditions expérimentales.

L'influence de la concentration de  $O_2$  sur le processus de dégradation du DCM

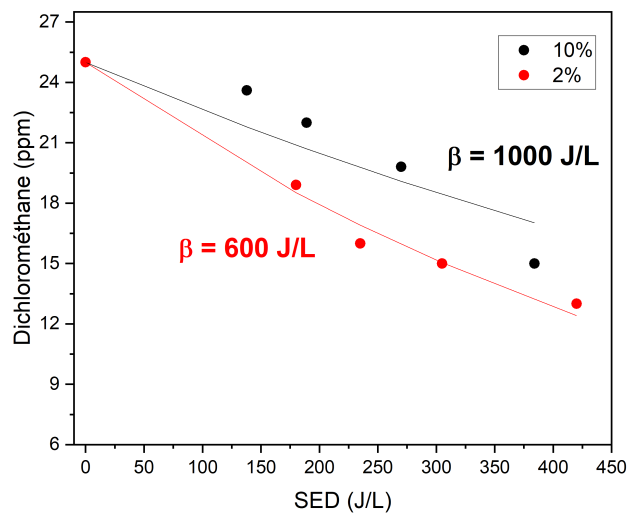


Figure 4.17 – **Elimination de 25 ppm de dichlorométhane en fonction de la SED dans une DBD pour deux concentrations d'oxygène différentes 10% (noir) et 2% (rouge) et un débit de 1 L/min et une fréquence de répétition égale à 500 Hz**

est claire, pour les mêmes conditions expérimentales, le coût énergétique est beaucoup plus important dans 10% d'oxygène, avec un  $\beta$  de 1000 J/L, alors qu'il a une valeur de 600 J/L dans 2% de  $O_2$ . Pour une SED de 200 J/L, on observe que seulement 8% du DCM est éliminé dans une mélange à 10% de  $O_2$ , alors que cette fraction augmente à 28% dans un mélange à 2% de  $O_2$ .

Une étude supplémentaire a été effectuée dans l'air ( $O_2 = 20\%$ ) mais dans nos conditions expérimentales, un très faible effet de dégradation a été observé par micro-GC. D'après ces résultats on peut en déduire que l'efficacité du pro-

cessus de traitement diminue quand la concentration en  $O_2$  dans l'azote augmente.

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'influence de la concentration

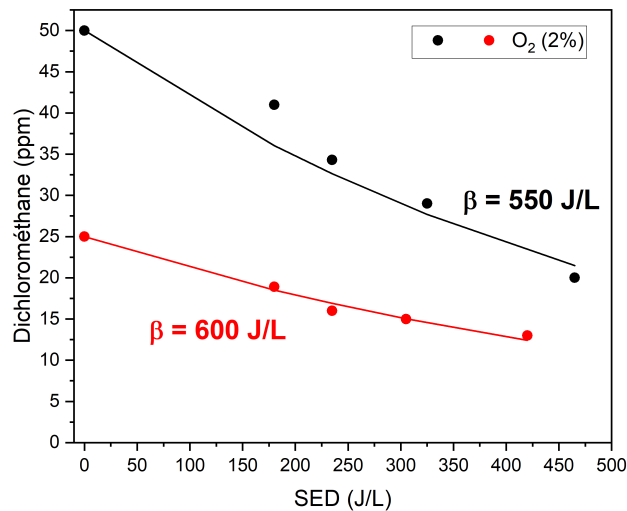


Figure 4.18 – **Élimination du dichlorométhane en fonction de la SED dans une DBD pour une concentration d'oxygène de 2% et un débit de 1 L/min et une fréquence de répétition égale à 500 Hz pour deux concentrations initiales différentes 50 ppm (noir) et 25 ppm (rouge)**

initiale en DCM sur le processus de dégradation par DBD. Nous avons travaillé à une concentration en oxygène pour laquelle le traitement est le plus efficace : 2% de  $O_2$  dans l'azote, un débit de 1 L/min et une fréquence de répétition égale à 500 Hz, avec l'alimentation  $A_1$  (semi-sinusoidale). On a étudié la dégradation de deux concentrations différentes de DCM, 50 ppm et 25 ppm. La figure 4.18 présente les résultats de l'élimination de 25 ppm de DCM et 50 ppm de DCM en fonction de la  $SED$  pour ces conditions expérimentales. Nous constatons que le coût énergétique diminue avec la concentration initiale, avec un  $\beta$  égal à 550 J/L pour 50 ppm et 600 J/L pour 25 ppm dans le mélange à 2% de  $O_2$ .

#### 4.6 . Discussions

Dans ce chapitre le comportement des trois COV dans des plasmas non-thermiques est comparé. Plusieurs facteurs sont étudiés : l'influence de la forme de l'impulsion de tension (n-hexane), l'effet de la concentration initiale (n-hexane, formaldéhyde et DCM), l'effet du temps de passage (n-hexane), l'effet de la composition du gaz (n-hexane et DCM), et la géométrie des réacteurs (n-hexane). Les résultats obtenus lors de cette étude ont été ensuite comparés aux données expérimentales disponibles dans la littérature.

#### **4.6.1 . Intérêt des mesures d'ozone**

Les mesures d'ozone sont liées aux mesures de l'espèce réactive de  $O(^3P)$  dans le plasma [122] pour éliminer les COV. La production d'ozone est dépendante de la quantité des électrons et de l'oxygène présents dans le gaz. Quand le champ électrique appliqué augmente, la production d'ozone augmente car plus d'électrons énergétiques sont produits, un effet observé dans d'autres études [131, 200].

Quand la concentration d'oxygène dans le plasma augmente, la production d'ozone augmente aussi, du fait que plus de molécules d'oxygène sont disponibles pour former de l'ozone.

Les mesures d'ozone ont un autre intérêt, c'est de permettre de suivre l'effet de chauffage dans le plasma. Afin de mieux étudier le comportement des composés, nous avons besoin de travailler dans des conditions stables. Ces conditions correspondent à un état où très peu de chauffage de gaz a lieu avec un effet thermique négligeable. Or les mécanismes de formation d'ozone sont très sensibles aux changements de température. Toute augmentation de la température du gaz se traduit par une baisse de mesure d'ozone en sortie du réacteur. L'effet thermique cause une augmentation importante de l'énergie mesurée dans le plasma. Cela fait que la détermination des conditions d'énergie dans le plasma n'est plus précise en présence de ce chauffage. Il est donc nécessaire de se placer dans des conditions expérimentales dans lesquelles les mesures d'ozone ne voient pas de baisse significative pendant le fonctionnement de la décharge.

#### 4.6.2 . Le temps de croissance du signal de tension

Les caractéristiques de l'impulsion de tension, en particulier le temps de croissance, qui jouent un rôle dans le processus d'élimination, sont étudiées. Quand on compare le traitement du n-hexane pour des tensions avec des temps de croissances différents, les mesures d'ozone et d'élimination de n-hexane montrent que l'efficacité du plasma est inchangée. Théoriquement, des temps de croissances courts devraient améliorer l'efficacité de traitement en augmentant la production d'espèces réactives. Cependant très peu d'études expérimentales ont été effectuées pour étudier l'effet de ce paramètre sur la dégradation du n-hexane et les résultats sont non conclusifs. Des études ont été effectuées pour d'autres COV et des résultats contradictoires ont été obtenus. **Jarrige et Vervisch (2006)** étudient l'élimination du propane à 500 ppm pour des temps de croissance de 4 ns, 7,5 ns et 12 ns. Ils trouvent que le temps de croissance n'a pas d'influence sur la dégradation du propane avec une décharge couronne positive pulsée, ce qui est en accord avec nos résultats [220]. De même pour **Yao et al. (2001)** qui étudient l'effet du temps de croissance de l'impulsion de tension sur le traitement du méthane et ne trouvent pas d'influence notable sur l'efficacité de la conversion du méthane [221]. Par contre **Nifuku et al. (1997)** ont utilisé une décharge couronne pulsée avec un temps de croissance variable entre 200 ns et 1400 ns et ont observé une amélioration du processus de dégradation pour différents COV (benzène, toluène, éthylbenzène ...) quand la durée du temps de croissance diminue [222]. Ces études ont été effectuées avec des réacteurs différents pour le traitement de COV variés et probablement dans des conditions expérimentales légèrement différentes, ce qui peut expliquer l'écart entre les résultats obtenus. Il est possible aussi que ces résultats dépendent de la nature de la molécule à traiter et de son mécanisme de dégradation.

### 4.6.3 . La concentration initiale du polluant

Pour le formaldéhyde et le n-hexane, la DBD a la capacité de traiter des larges gammes de concentrations, mais elle est plus efficace aux faibles concentrations. En effet dans les mêmes conditions expérimentales, la quantité d'espèces réactives générées dans le plasma à partir de l'oxygène moléculaire et l'azote moléculaire est la même indépendamment de la concentration de COV présente dans l'effluent. Alors quand l'effluent de gaz est faiblement pollué, il existe proportionnellement plus d'espèces réactives disponibles dans le plasma pour éliminer les COV, et la probabilité des collisions entre les espèces réactives et les molécules de COV dans la zone de décharge augmente, un phénomène démontré pour d'autres COV comme l'ammoniac [223] et le toluène [224].

Dans une étude effectuée par **Son et al. (2021)** des résultats sur l'effet de la concentration initiale sont obtenus en faisant varier la concentration en n-hexane de 10 ppm à 50 ppm. Ils observent que l'efficacité de traitement du n-hexane décroît de 27% quand cette concentration passe de 10 ppm à 50 ppm dans les mêmes conditions expérimentales pour une *SED* de 339 J/L [133]. Par comparaison, dans notre étude de conversion par DBD, on voit une diminution d'efficacité de 10% (*SED* = 225 J/L) quand le n-hexane passe de 10 ppm à 50 ppm dans les mêmes conditions expérimentales. Ce phénomène est aussi observé dans des études qui emploient des réacteurs différents [225]. Il existe un certain nombre de travaux portant sur le comportement du formaldéhyde dans les plasmas non-thermiques. Le coût énergétique pour le traitement du formaldéhyde obtenu dans cette étude est en accord avec le résultat de **Simiand et al. (2016)** qui ont obtenu un facteur  $\beta$  du même ordre de grandeur, 100 J/L pour une DBD à 20°C [126], pour 120 J/L dans ce travail de thèse. L'effet de la concentration initiale est souligné dans nombreuses études [226-228]. Dans notre réacteur l'efficacité diminue de 100% à 80% quand la concentration de formaldéhyde augmente de 15 à 120 ppm pour une *SED* de 225 J/L. Dans l'étude effectuée par **Asilevi et al. (2020)** avec une DBD, l'ef-

efficacité de leur réacteur est de 95% lorsque la concentration initiale est de 100 ppm, mais diminue à 84,8 % lorsque la concentration initiale est de 302 ppm, dans l'air synthétique [228]. **Chang et Lee (1995)** ont étudié le traitement du formaldéhyde avec une DBD et trouvent que le plasma atteint des efficacités de 97% pour les faibles concentrations [226]. Dans une autre étude de **Blin-Simiand et al. 2016**, le coût énergétique du traitement du formaldéhyde par une DBD dans l'air synthétique augmente avec la concentration initiale, qui varie entre 40 ppm et 800 ppm, pour des températures allant de 20°C à 300°C, à 20°C  $\beta$  augmentant de 100 à 200 J/L [126].

Dans le cas du DCM, nous avons testé deux concentrations initiales, 25 et 50 ppm, les coûts énergétiques obtenus ne permettent pas de mettre en évidence une diminution de l'efficacité en fonction de la concentration initiale. Dans l'étude de **Li et al. (1996)**, il est observé que la concentration initiale du DCM a une influence sur le taux de dégradation, elle augmente quand la concentration initiale diminue [229]. **Abdallah et al. (2014)** observent le même phénomène, le taux de dégradation du DCM diminue de manière linéaire de 85 % à 60 % quand la concentration initiale augmente de 100 à 1000 ppm dans une décharge avec 3 % de O<sub>2</sub>. Le même effet est aussi observé dans l'azote [230]. Il faudrait poursuivre une gamme plus large de concentrations initiales pour observer une variation plus importante du coût énergétique.

#### 4.6.4 . Le temps de séjour du n-hexane dans le réacteur

Quand le débit de gaz augmente, le temps de passage dans le réacteur diminue, et l'effluent pollué est traité par un nombre plus faible d'impulsions de plasma, 234 et 117 pour respectivement 0,5 et 1 L/min pour le n-hexane. Cela veut dire que le polluant qui reste plus de temps dans le réacteur est traité par un nombre plus important d'impulsions de plasma et va voir son taux d'élimination augmenter. Nous nous sommes d'abord intéressés aux mesures d'ozone dans la DBD. En fonction de la densité d'énergie *SED* (figure 4.1a) le taux de production d'oxygène atomique est identique pour les



deux débits. Quand on passe aux mesures du taux d'élimination du n-hexane dans la DBD en fonction de la densité d'énergie (figure 4.9), l'efficacité de la DBD est identique pour les deux débits à 50 ppm. Le même effet est observé dans le réacteur PB pour 100 ppm de n-hexane (figure 4.14).

**Son et al. (2021)** [133] soulignent aussi le rôle du temps de passage du n-hexane dans le réacteur, l'efficacité de traitement augmente quand le débit d'air sec augmente de 0,88 L/min à 8.83 L/min (1 s à 10 s). Cet effet est plus marqué pour les faibles énergies déposées dans le plasma. En effet pour des faibles puissances (50 W) déposées dans le plasma, l'efficacité de traitement de 50 ppm de n-hexane augmente de 15 à 100%, elle est six fois plus importante. Et pour une puissance de 80 W, l'efficacité de traitement augmente de 80 à 100%, elle est 1,25 fois plus importante.

Une différence à souligner entre nos résultats et les résultats de [133], c'est que nous présentons les résultats de traitement des COV en fonction de l'énergie par unité de volume et non en fonction de la puissance.

En effet, si on revient aux mesures d'ozone que nous avons présentés (figure 4.1b), elles sont identiques pour des débits différents en fonction de la *SED*. Mais si le paramètre est la tension appliquée, on observe que l'ozone généré pour un débit plus faible (0,5 L/min) en quantité plus importante, ce qui veut dire que le plasma génère plus d'oxygène atomique pour un temps de passage plus important. On peut dire que, si on avait présenté les taux d'élimination en fonction de la tension appliquée ou de la puissance, on aurait observé un effet lié au débit. Par contre la densité d'énergie déposée dans le plasma, est un facteur qui prend en compte les variations du débit et de la fréquence, aucun effet lié au temps de séjour n'est observé dans ces conditions.

Un effet du temps de passage est observé dans la littérature pour d'autres COV comme le DCM [230], où l'augmentation du temps de séjour du gaz dans le réacteur entraîne une augmentation de l'efficacité d'élimination du DCM dans le plasma dans  $N_2/O_2$  (2 %) et dans l'azote.

#### 4.6.5 . Comparaison des réactivités des COV dans le plasma

Dans la DBD, le formaldéhyde est la molécule la plus facile à éliminer, suivie par le n-hexane. En revanche, le DCM est beaucoup plus résistant au traitement par plasma non-thermique dans l'air. Dans des mélanges d'air synthétique (20% O<sub>2</sub>) contenant 50 ppm de COV, pour une *SED* de 225 J/L, 88% du formaldéhyde est éliminé par le plasma et seulement 50% du n-hexane dans les mêmes conditions expérimentales. Une très faible diminution du DCM est observé dans le plasma pour ces conditions. Un classement des polluants du point de vue de l'efficacité du traitement par DBD donne : formaldéhyde > n-hexane > DCM.

Ce comportement peut être mis en relation avec la réactivité de ces trois composés avec les espèces réactives O(<sup>3</sup>P) et OH, indiquée dans le tableau 4.4 :

|                    | n-hexane          | formaldéhyde      | DCM                                  |
|--------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------------|
| O( <sup>3</sup> P) | 10 <sup>-14</sup> | 10 <sup>-13</sup> | 10 <sup>-16</sup> -10 <sup>-25</sup> |
| OH                 | 10 <sup>-12</sup> | 10 <sup>-11</sup> | 10 <sup>-13</sup>                    |

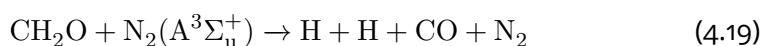
**Table 4.4 - Réactivité du plasma avec les trois composés à 298°K (cm<sup>3</sup>·molécule<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>)**

Le taux de destruction augmente avec la réactivité des COV avec O(<sup>3</sup>P) ou OH. En outre ces réactions d'oxydation, la réactivité des composés avec différentes espèces dans le plasma peuvent expliquer les différences observées. Dans le cas du n-hexane, on montre dans ce chapitre que son taux d'élimination dans l'azote 60%, est inférieure à son taux d'élimination dans l'air, 70% pour une *SED* = 400 J/L dans les mêmes conditions expérimentales (figure 4.12).

Les réactions entre le n-hexane et l'azote sont mal connues mais beaucoup d'études ont traité l'élimination du n-hexane dans des décharges d'azote montrant une efficacité plus faible que dans l'air. Dans une étude publiée par **Dahiru et al. (2022)** le traitement de 350 ppm de n-hexane par une DBD alimentée par une haute tension alternative sinusoïdale est étudié. Il est observé que le taux de dégradation du n-hexane augmente avec la concentration de

O<sub>2</sub> dans l'air, passant de 48,9% à 61,1%, quand la concentration de O<sub>2</sub> passe de 5% à 21% [132]. Les taux de dégradation sont plus importants dans l'air synthétique que dans l'azote (19,6% vs 29,7% pour une densité d'énergie de 1,2 kJ/L). Dans une autre étude, **Son et al. (2021)** présentent leurs résultats de traitement de 50 ppm de n-hexane par une DBD alimentée par une haute tension et l'influence de différents facteurs sur ce processus. Ils trouvent que, pour 1,6 kJ/L, le traitement le plus efficace est dans l'air, puis dans l'hélium (He) et enfin dans l'azote (N<sub>2</sub>) avec des efficacités respectives de 100%, 94%, et 91% [133]. **Yan et al. (2007)** utilisent un plasma 'gliding arc' pour étudier le traitement du n-hexane, ils trouvent aussi que l'air présente les meilleures efficacités de traitement, suivi de l'argon (Ar) puis l'azote pour une large gamme de concentrations initiales de n-hexane allant de 366 ppm à 968 ppm [225].

Pour le formaldéhyde des réactions de quenching aussi avec les états métastables de l'azote [125] ont été proposées avec les sorties suivantes :



Plusieurs études montrent que l'efficacité de traitement du formaldéhyde est plus importante dans l'azote que dans l'air.

Dans l'article publié par **Blin-Simiand et al. (2009)** l'influence de la température et de la nature du gaz sur le traitement de 150 ppm de formaldéhyde est présentée. En premier lieu, il est observé que, à température ambiante, le traitement de HCHO par une DBD est plus efficace dans l'azote que dans l'air sec synthétique, mais c'est l'inverse pour une température de 300°C. Dans l'air synthétique, l'augmentation de la température a un effet positif sur le processus de traitement du formaldéhyde, par contre cet effet n'est pas très important dans l'azote [125]. **Asilevi et al. (2020)** observent qu'avec une DBD

et pour des concentrations de 50 ppm, 100 ppm, 250 ppm, et 300 ppm de formaldéhyde dans l'air synthétique, il existe une meilleure efficacité dans l'azote que dans l'air [228].

Enfin pour le DCM, la réactivité du plasma commence à apparaître pour des concentrations en O<sub>2</sub> inférieures ou égales à 10%.

Son taux de décomposition diminue lorsque la concentration d'oxygène moléculaire augmente dans le flux de gaz, la meilleure efficacité de traitement est dans l'azote. Ceci a été montré dans plusieurs études : **Sugasawa et. al (2009)** avec un réacteur Packed-Bed avec des billes ferroélectriques et une décharge AC [231], **Huang et. al (2001)** avec une décharge couronne pulsée [232], et **Penetrante et. al (1997)** avec un faisceau d'électrons [105]. **Abdallah et. al (2014)** mettent en évidence un maximum d'efficacité atteint pour des concentrations d'oxygène entre 2 et 4 % avec un réacteur Packed-Bed rempli de billes de BaTiO<sub>3</sub> et une décharge pulsée [230], **Fitzsimmons et. al (2000)** observent le même résultat avec un réacteur Packed-Bed et une décharge AC [233]. **Z. Falkenstein**, en 1999, trouve un maximum d'efficacité pour 0,3 % de O<sub>2</sub> dans l'azote avec une DBD et une décharge AC [234].

A partir de nos résultats expérimentaux et de la littérature, nous concluons que le formaldéhyde est le COV le plus réactif en milieu oxydant, et le plus efficacement dégradé dans l'azote. Par contre le n-hexane est moins réactif avec l'azote, et sa réactivité avec les espèces oxydantes est inférieure à celle du formaldéhyde.

Les études de la littérature citées ci-dessus montrent un autre aspect de la réactivité qui n'a pas été abordé dans cette thèse mais qui est important à souligner, c'est l'effet de l'humidité sur le traitement des COV. Pour le n-hexane [132, 135, 235] et le formaldéhyde [227, 228, 236] l'efficacité de traitement augmente dans le plasma avec la teneur en vapeur d'eau. Cela est dû à la production plus importante du radical hydroxyle en présence de H<sub>2</sub>O dans le plasma, ce radical est généralement plus réactif avec les COV que l'oxygène

atomique.

Notons que cet effet d'amélioration d'efficacité par l'ajout de vapeur d'eau au plasma est aussi observé pour d'autres COV comme le toluène [224] et l'acétaldéhyde [237] par exemple.

#### 4.6.6 . Le réacteur PB pour le traitement du n-hexane

Le réacteur PB a été utilisé pour le traitement du n-hexane pour lequel il permet une meilleure dégradation. Pour une concentration de 100 ppm de n-hexane, l'efficacité de traitement dans l'air pour une *SED* de 125 J/L, augmente de 21% avec la DBD à 60% avec le PB dans les mêmes conditions expérimentales. Ces résultats sont en accord avec la littérature. **Jin et al. (2016)** ont étudié le traitement du n-hexane avec une décharge couronne dans différents réacteurs. Ils observent que le réacteur rempli de billes d'alumine présente les meilleures efficacités de traitement [202]. Le réacteur utilisé dans cette étude est cependant moins réactif que notre réacteur PB, présentant une efficacité de 20% pour une *SED* de 100 J/L pour le traitement de 367,3 ppm de n-hexane, et de 80% pour des *SED* de 550 J/L. Les conditions expérimentales employées dans les deux études sont cependant différentes. Le mélange de gaz utilisé dans l'étude de **Jin et al.** [202] contient 15% d'oxygène dans l'azote, moins d'espèces réactives y sont donc générées pour les réactions d'oxydation. De plus le volume des pores des billes utilisées dans cette étude [202] est de 0,413 ml/g comparé au volume de 0,84 ml/g dans les billes employées dans notre réacteur PB. Ces différences sont importantes parce que les propriétés des surfaces des billes ont une influence sur l'efficacité de traitement.

En effet **Veerapandian et al. (2017)** soulignent le rôle des pores, permettant d'augmenter le temps de séjour d'un polluant dans le réacteur par adsorption, ce qui accroît la probabilité des réactions du polluant avec les espèces réactives du plasma [99]. Puisque les molécules sont fixées, elles peuvent être plus facilement attaquées par les espèces réactives que les molécules en phase gazeuse qui se déplacent de manière aléatoire. De plus l'ozone généré par le plasma se décompose sur les surfaces des billes [202] entraînant une aug-

mentation de l'oxygène atomique disponible pour des réactions d'oxydation.

Les réacteurs Packed-Bed sont généralement plus efficaces que les réacteurs vides, ce qui a été démontré aussi pour différents COV comme pour l'acétone [238] et le toluène [239].

#### **4.7 . Conclusions**

Dans ce chapitre on a présenté l'influence de différents paramètres qui jouent un rôle dans le traitement des COV par un plasma non-thermique, en particulier le n-hexane. On a ensuite comparé le traitement du n-hexane à celui d'autres COV comme le formaldéhyde et le dichlorométhane. Le formaldéhyde est un polluant très fréquent, et un produit issu de la dégradation d'autres COV comme le n-hexane. Quant au dichlorométhane c'est un polluant peu étudié avec une structure chimique différente que celle d'autres COV choisis pour ce travail de thèse.

En ce qui concerne le n-hexane, beaucoup de résultats ont été obtenus. La concentration initiale du polluant a un effet sur sa dégradation, les effluents gazeux peu pollués ont une meilleure efficacité de traitement. Ceci est très intéressant pour les applications concernant le traitement de la pollution intérieure, avec des effluents peu concentrés. On n'a pas observé d'influence du temps de passage ou du débit de gaz sur le processus d'élimination, pour des débits de 0,5 L/min et 1 L/min, qui sont des débits de gaz importants et qui peuvent correspondre à des applications industrielles. On observe une amélioration du processus de dégradation avec un réacteur Packed-Bed.

Un autre résultat à souligner est l'influence de l'impulsion de tension. La manière de déposer l'énergie dans le plasma n'a pas d'influence sur son efficacité, ce qui nous permet d'employer des alimentations électriques plus simples et moins coûteuses pour atteindre les mêmes résultats.

Notre réacteur est très efficace pour le traitement du formaldéhyde à des faibles concentrations, et permet d'éliminer la totalité du composé pour des concentrations inférieures à 40 ppm.

Pour le dichlorméthane, les résultats montrent clairement que cette molécule est mieux éliminée dans l'azote, ou encore dans des mélanges d'azote contenant des faibles concentrations de O<sub>2</sub>, autour de 2%, ce qui est confirmé par la littérature. Cette absence de traitement dans l'air sera à prendre en compte pour des futures applications industrielles.

## 5 - Génération de sous-produits et mécanisme de formation proposé

Dans ce chapitre, nous allons présenter l'ensemble des sous-produits de dégradation générés par la décharge que nous avons mesurés pour les trois COV modèles : n-hexane, formaldéhyde et dichlorométhane.

Dans le cas du n-hexane, les résultats expérimentaux obtenus nous permettent de proposer un mécanisme qui peut expliquer la formation de ces molécules à partir des réactions d'oxydation.

### 5.1 . Sous-produits issus de la dégradation du n-hexane

Comme présenté précédemment, différentes techniques analytiques ont été utilisées pour analyser l'ensemble des composés : l'absorption IR pour  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , la chromatographie phase gaz pour  $\text{H}_2$  et le CO, la spectrométrie de masse temps réel pour les  $\text{NO}_x$  et les sous-produits organiques.

Le n-hexane est une molécule avec une chaîne carbonée longue. Par conséquent une étude cinétique exhaustive de la dégradation du n-hexane dans les plasmas est compliquée. Le plasma génère beaucoup d'électrons énergétiques et d'espèces réactives qui peuvent réagir avec le n-hexane et l'éliminer en formant une variété de sous-produits de différentes familles chimiques comme des aldéhydes, composés nitrés, alcools, aromatiques... Ces sous-produits sont majoritairement toxiques ou dangereux et ils doivent être éliminés d'où l'importance de les identifier.

Soulignons que l'ozone, qui est aussi un produit issu de la décharge mais qui n'est pas un produit de dégradation des polluants, bien qu'indésirable dans le contexte des applications de dépollution, n'est pas considéré dans cette partie dédiée aux sous-produits organiques.



### 5.1.1 . Sous-produits issus de l'oxydation

Dans cette partie nous présenterons les sous-produits mesurés qui sont issus de l'oxydation du n-hexane par l'oxygène atomique ou le radical hydroxyle dans différentes conditions expérimentales.

#### Mesures de CO<sub>2</sub> et de CO

Le CO<sub>2</sub> et le CO sont des produits de fin de chaîne d'oxydation. Les mesures de CO<sub>2</sub> et de CO obtenues en sortie du réacteur sont données sur la figure 5.1. Elles sont obtenues pour une DBD dans l'air avec une tension appliquée de 24 kV, un débit de 0,5 L/min, une *SED* de 225 J/L et une fréquence de répétition de 500 Hz. La concentration initiale de n-hexane varie entre 5 et 200 ppm. Les oxydes de carbone sont les deux sous-produits majoritaires de la dégradation du n-hexane. En réalisant une décharge dans l'air dans un tube propre, on mesure toujours un signal résiduel de CO<sub>2</sub> (5 ppm) et de CO (11 ppm). Le CO<sub>2</sub> et le CO sont formés à des concentrations du même ordre

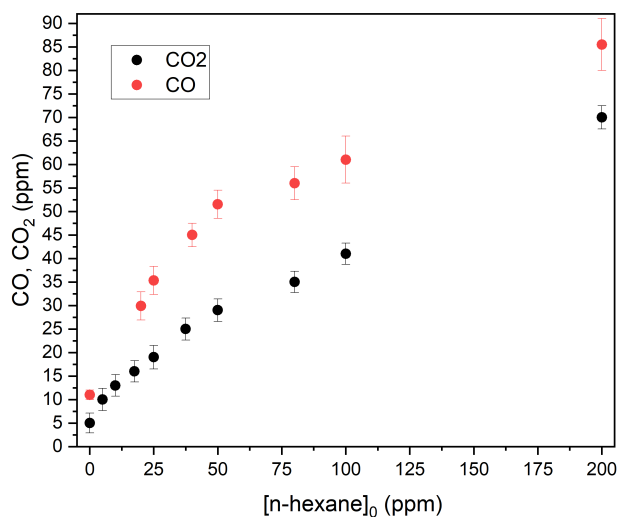


Figure 5.1 – **Mesure de CO<sub>2</sub> (en noir) et CO (en rouge) en fonction de la concentration initiale de n-hexane dans une DBD.**

de grandeur, elles augmentent avec la concentration initiale de n-hexane.

Même si l'efficacité de traitement du n-hexane diminue quand la concentration initiale en n-hexane augmente, la quantité absolue des oxydes de carbone générés croît. Comparons deux concentrations initiales, 50 et 100 ppm, leurs efficacités de traitement sont très proches, respectivement 51% et 47% (figure 4.11). La quantité de carbone traité pour chaque concentration correspond au produit du nombre de molécules de n-hexane éliminées par le nombre de carbone contenu dans le n-hexane. Cela fait que 153 atomes de carbone sont éliminés pour le traitement de 50 ppm de n-hexane, et 282 pour le traitement de 100 ppm. Par conséquent plus la quantité de n-hexane détruite augmente, plus la formation de sous-produits, en particulier  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}$ , augmente.

La figure 5.2 présente les mesures de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CO}$  générés par le traitement de 50 ppm de n-hexane dans une DBD dans l'air pour une  $SED$  de 225 J/L, un débit de 0,5 L/min et une fréquence de 500 Hz. Ces mesures sont présentées en fonction de l'efficacité de traitement du n-hexane. La mesure de la quantité de carbone total détruit est aussi représentée par la ligne grise sur la figure 5.2.

D'après la figure 5.2 la quantité de carbone éliminé produite par la dégradation du n-hexane n'est pas complètement transformé en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{CO}$ . En effet d'autres produits intermédiaires ont été formés dans la chaîne d'oxydation. Ces sous-produits issus de l'oxydation du n-hexane sont constitués de molécules organiques.

## Mesures de $\text{H}_2\text{O}$

La molécule d'eau est un des produits finaux du processus d'oxydation. Elle apparaît dès les réactions d'initiation de l'oxydation entre le n-hexane et le radical hydroxyle, et tout au long de la chaîne d'oxydation. La figure 5.3 présente les mesures de concentration de  $\text{H}_2\text{O}$  obtenues en sortie du réacteur en fonction de la concentration initiale de n-hexane allant de 10 ppm à 200 ppm ( $SED = 225$  J/L, tension appliquée 24 kV, fréquence de répétition 500 Hz,

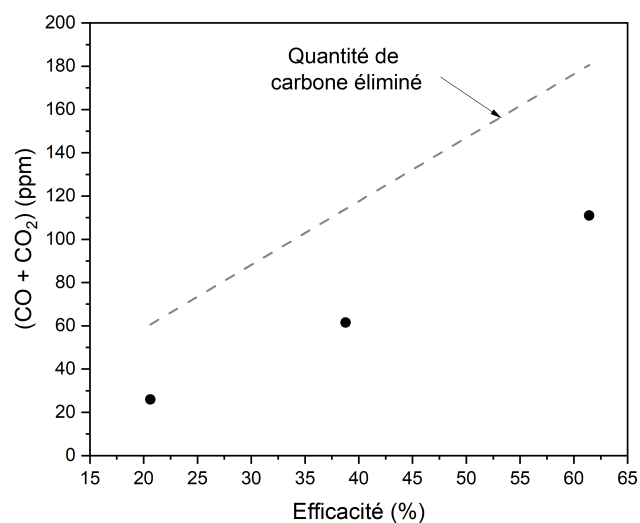


Figure 5.2 – **Mesure de CO<sub>2</sub> et de CO (points noirs) et du carbone éliminé (ligne grise) générés par le traitement de 50 ppm de n-hexane en fonction de l'efficacité de traitement dans une DBD dans l'air (tension appliquée de 24 kV, un débit de 0,5 L/min, SED de 225 J/L et une fréquence de répétition égale à 500 Hz).**

et débit = 0,5 L/min). Le H<sub>2</sub>O est un sous-produit qui apparaît dès les réactions d'initiation de l'oxydation entre le n-hexane et le radical hydroxyle, et tout au long de la chaîne d'oxydation.

On peut remarquer que la concentration en H<sub>2</sub>O produit augmente avec la concentration initiale de n-hexane, comme pour le CO<sub>2</sub> et le CO.

Notons que le H<sub>2</sub>O formé dans le plasma peut se dissocier par impact électronique et produire des radicaux hydroxyles, ce qui améliore l'efficacité du plasma. C'est un sous-produit qui n'a pas d'effet toxique ou dangereux, et n'influence pas le bilan de carbone.

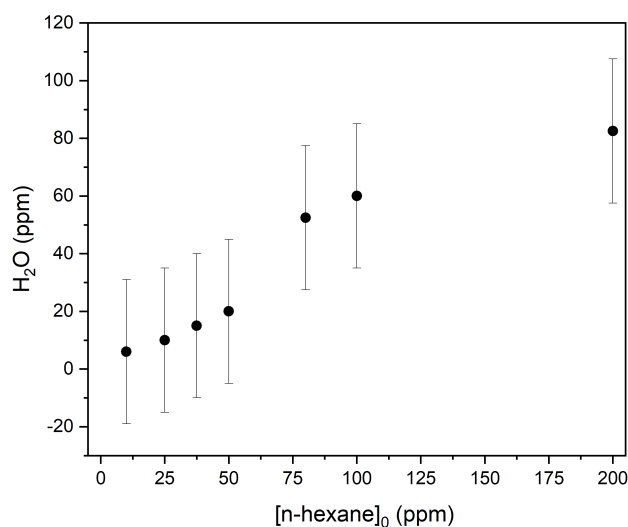


Figure 5.3 – **Mesure de H<sub>2</sub>O en fonction de la concentration initiale de n-hexane dans une DBD pour les mêmes conditions expérimentales que la figure 4.11 (tension appliquée de 24 kV, un débit de 0,5 L/min, SED de 225 J/L et une fréquence de répétition égale à 500 Hz).**

### Sous-produits organiques

Le spectromètre de masse BTrap couplé à l'ionisation chimique est utilisé pour détecter ces sous-produits, avec l'ion précurseur H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. La figure 5.4 est l'exemple d'un spectre de masse obtenu pour le traitement de 50 ppm de n-hexane par une DBD dans l'air, pour un débit de 0,5 L/min, une fréquence de répétition de 500 Hz, une tension appliquée de 24 kV et une SED égale à 225 J/L.

Le pic à  $m/z$  19 correspond au signal du précurseur H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. C'est le pic qui a la plus grande intensité. Les autres pics correspondent aux différents sous-produits issus de la dégradation du n-hexane. On rappelle que l'ion précurseur H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> réagit très lentement avec le n-hexane et que les composés tels que CO, CO<sub>2</sub>, et H<sub>2</sub> ne réagissent pas avec l'ion H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

Les sous-produits identifiés sur cette figure appartiennent à différentes

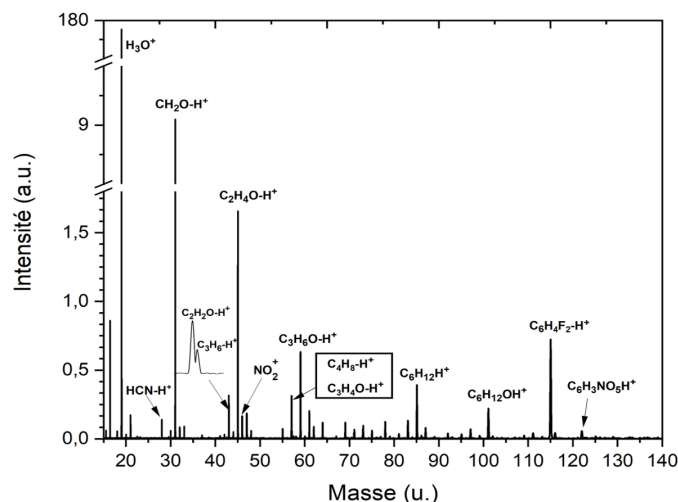


Figure 5.4 – **Spectre de masse des sous-produits pour 50 ppm de n-hexane traités par une DBD dans l'air (0,5 L/min, 500 Hz, 24 kV, 225 J/L) obtenu par ionisation chimique à partir de l'ion précurseur  $H_3O^+$ .**

familles chimiques.

Plusieurs aldéhydes sont détectés. Le formaldéhyde ( $m/z$  31,02 u.) est le sous-produit principal détecté. Comme expliqué précédemment, avant d'introduire le n-hexane à différentes concentrations dans le réacteur, on fait une mesure de bruit chimique dans l'air. Pour le formaldéhyde ( $CH_2O$ ), il est assez élevé, environ 50 ppm, probablement en raison de la polymérisation qui entraîne un dépôt de poussière solide de polymère de formaldéhyde dans les tubes. L'acétaldéhyde ( $CH_3CHO$ ) ( $m/z$  45,03 u.) est le deuxième sous-produit le plus abondant détecté, il est suivi par le propanal ou l'acétone  $C_3H_6O$  qui correspondent au pic ( $m/z$  59,05 u.). Ces deux composés sont des isomères et ils ne peuvent pas être distingués par la technique utilisée.

Des composés oxygénés comme le méthanol, le cétène, l'acide acétique, et l'hexanal ou différentes hexanones sont aussi détectés à des concentrations très faibles, inférieures à 500 ppb pour 50 ppm de n-hexane injecté dans le réacteur. Des alcènes comme le propène, l'hexène et l'hexadiène ( $C_6H_{10}$ ) sont aussi observés. Notons que les ions détectés correspondants (alcènes protonés) peuvent également être formés à partir du propanol, de l'hexanol ou

de l'hexénol par déshydratation accompagnant la protonation de l'alcool par  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Des composés de nitrite et de nitrate sont détectés, l'acide nitreux, le nitrométhane, l'acide nitrique, le nitrate de méthyle, et le nitrate d'éthyle. Le nitrate de peroxyacétyle (PAN,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_5$ ) conduisant à l'ion  $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_5-\text{H}^+$   $m/z$  122,009 u. a également été identifié.

L'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  ne réagit pas avec la molécule de  $\text{NO}_2$  ni celle de  $\text{NO}$ . Pourtant nous détectons des ions  $\text{NO}_2^+$  et  $\text{NO}^+$ . Ceux-ci proviennent de fragmentations, comme observé par **Thomas et al.** [240]. Par exemple, la réaction de l'ion  $\text{H}_3\text{O}^+$  avec la molécule  $\text{N}_2\text{O}_5$  produit un ion  $\text{NO}_2^+$  par fragmentation. Pour mesurer plus précisément les concentrations en  $\text{NO}$  et en  $\text{NO}_2$ , nous utilisons un autre précurseur d'ionisation chimique, l'ion  $\text{O}_2^+$ . La réaction de l'ion  $\text{O}_2^+$  avec  $\text{NO}$  et  $\text{NO}_2$  est exothermique avec une constante de vitesse égale à  $8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ . Il faut noter que les principaux sous-produits mesurés par le BTrap, qui sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le propanal, sont également détectés avec l'ion précurseur  $\text{O}_2^+$ , mais ils sont plus difficiles à quantifier en raison des nombreuses fragmentations. Enfin l'éthylène, qui n'est pas détectable par  $\text{H}_3\text{O}^+$ , a été observé avec l'ion  $\text{O}_2^+$  à de faibles concentrations : 0,76 ppm pour 50 ppm et 1,65 ppm pour 100 ppm de n-hexane injecté.

La figure 5.5 montre l'évolution des sous-produits détectés avec  $\text{H}_3\text{O}^+$  pour différentes concentrations de n-hexane introduites dans le réacteur dans les mêmes conditions expérimentales que pour les mesures de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CO}$  (figure 5.1). Les sous-produits montrent une évolution plutôt linéaire en fonction de la concentration de n-hexane.

### 5.1.2 . Sous-produits issus de la dissociation du n-hexane

La majorité des produits présentés dans la partie précédente proviennent de processus d'oxydation du n-hexane. Cependant deux sous-produits sont observés qui ne peuvent pas être issus des réactions d'oxydation et ne peuvent s'expliquer que par la réactivité avec l'azote : le  $\text{HCN}$  et le  $\text{H}_2$ . En effet l'azote

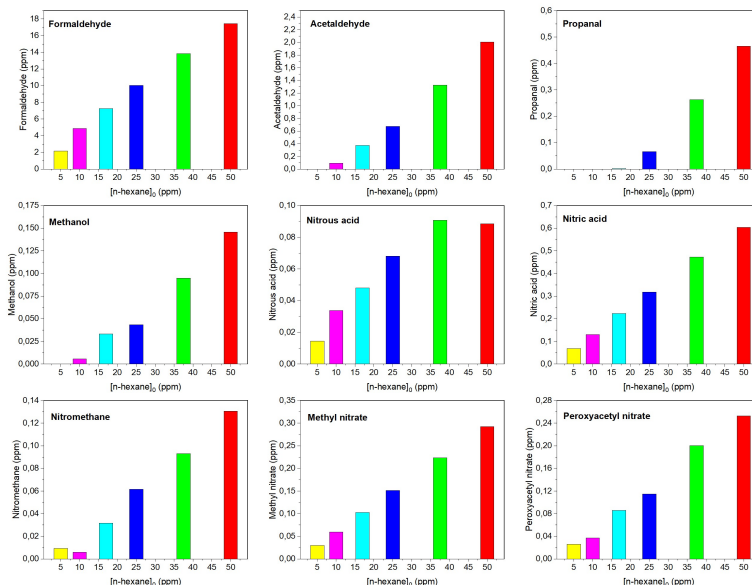


Figure 5.5 – **Concentrations des sous-produits en fonction de la concentration initiale de n-hexane (tension appliquée : 24 kV, débit : 0,5 L/min, SED : 225 J/L et fréquence de répétition : 500 Hz).**

contribue à la réactivité du plasma, ses états métastables peuvent dissocier des liaisons C-C et C-H du n-hexane.

**Production de HCN** En plus des composés organiques mesurés par le BTrap, une petite quantité de cyanure d'hydrogène HCN est détectée. Un pic de  $\text{HCN-H}^+$  est observé à  $m/z$  28,018 u.

Pour le traitement de 50 ppm de n-hexane par une DBD dans l'azote, le spectre de masse présenté sur la figure 5.6, montre les sous-produits détectés par l'ion précurseur  $\text{H}_3\text{O}^+$  dans ces conditions. Le sous-produit majoritaire formé par la dissociation du n-hexane dans l'azote est le HCN observé à  $m/z$  28,019 u. D'autres ions sont aussi observés, avec des intensités cinq fois plus petites que celle du pic d'HCN, qui correspondent à différents ions  $\text{NH}_3\text{H}^+$  ( $m/z$  18,034),  $\text{CH}_3\text{CN-H}^+$  ( $m/z$  42,034),  $\text{C}_3\text{H}_6\text{H}^+$  ( $m/z$  43,054).

La présence de composés oxygénés,  $\text{CH}_2\text{OH}^+$  ( $m/z$  31,018) et  $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}^+$  ( $m/z$  45,034) dans l'azote, peut avoir pour origine la présence de dépôts à

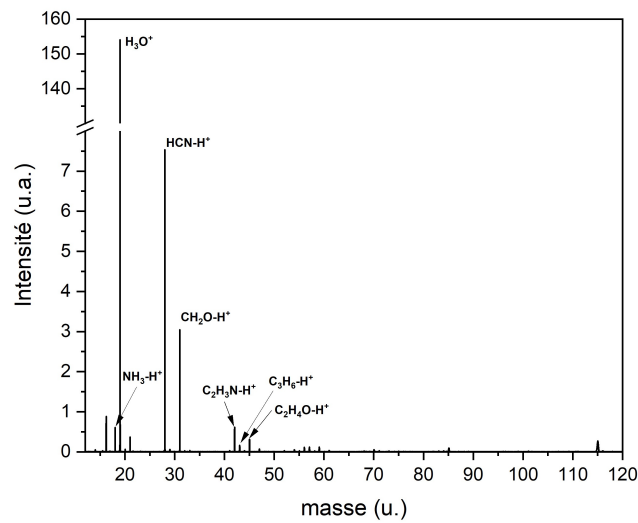


Figure 5.6 – **Spectre de masse des sous-produits pour 50 ppm de n-hexane (0,5 L/min, 500 Hz, 18 kV, 225 J/L) obtenu par ionisation chimique à partir de l'ion  $H_3O^+$**

l'intérieur des tubes. Nos mesures ne seraient pas alors réalisées dans un plasma d'azote pur, quelques impuretés d'oxygène se trouvant dans le réacteur.

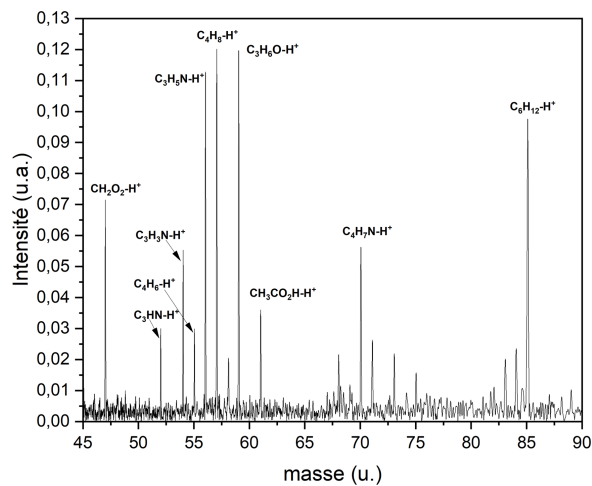


Figure 5.7 – **Agrandissement du spectre 5.6 entre les masses 50 u. et 90 u.**

La figure 5.7 montre un agrandissement du spectre de masse entre les masses 50 u. et 90 u.. Deux pics de faibles intensités, qui peuvent provenir



de la dissociation de la molécule de n-hexane, le  $C_4H_8-H^+$  ( $m/z$  57 u.) et le  $C_4H_6-H^+$  ( $m/z$  55 u.) sont présents. Des mesures avec l'ion précurseur  $O_2^+$  ont permis d'identifier des faibles quantités de l'ion  $C_2H_2-H^+$  ( $m/z$  27 u.).

Certains de ces composés détectés, en particulier le  $C_3H_6-H^+$ ,  $C_4H_8-H^+$ , proviennent de la fragmentation de n-hexane par l'ion précurseur  $O_2^+$  dans le BTrap 3.8.7, et pas seulement de la dissociation du n-hexane dans l'azote.

**Production de  $H_2$**  Le  $H_2$  provient lui aussi des réactions de dissociation du n-hexane, soit avec les espèces réactives de l'azote, soit par impact électronique. Il est mesuré par chromatographie en phase gazeuse et il commence à apparaître à partir de 40 ppm de n-hexane traité. Il est observé en très petites quantités, comme présenté dans le tableau 5.1.

|                               |      |      |      |      |      |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|
| [n-hexane] <sub>0</sub> (ppm) | 40   | 50   | 80   | 100  | 200  |
| $H_2$ (ppm)                   | 0.71 | 1.16 | 1.61 | 1.88 | 4.48 |

**Table 5.1 – Mesure de  $H_2$  en sortie de la DBD en fonction de la concentration initiale de n-hexane dans l'air pour une SED de 225 J/L, une tension appliquée de 24 kV, une fréquence de répétition de 500 Hz, et pour un flux de 0.5 L/min).**

### 5.1.3 . Bilan de carbone

Les produits qui rentrent dans le bilan carbone du traitement du n-hexane, sont le  $CO_2$ , le CO et tous les sous-produits organiques détectés. Les concentrations des sous-produits détectés par le BTrap en fonction de la concentration initiale du n-hexane sont présentés dans le tableau 5.2. Ces mesures sont obtenues avec l'ion précurseur  $H_3O^+$ , pour le traitement du n-hexane avec une DBD dans l'air, pour des concentrations allant de 5 ppm à 50 ppm.

La quantité de n-hexane détruite doit apparaître en sortie du réacteur sous forme de différents sous-produits. Le bilan de carbone est exprimé comme suit :

$$6 \cdot ([C_6H_{14}]_0 - [C_6H_{14}]) = [CO_2] + [CO] + \sum ([Sous-produit] \cdot n_c) \quad (5.1)$$

| Exact mass (u) | Ion   | Attribution      | k    | 50 ppm | 37.5 ppm | 25 ppm | 17.5 ppm | 10 ppm  | 5 ppm   |
|----------------|---|------------------|------|--------|----------|--------|----------|---------|---------|
| 28.019         | HCN-H <sup>+</sup>  | hydrogen cyanide | 3.33 | 0.086  | 0.075    | 0.046  | 0.036    | 0.01534 | 0.009   |
| 29.998         | NO <sup>+</sup>   | nitrogen oxyde   | 0.89 | 0.104  | 0.088    | 0.057  | 0.046    | 0.023   | 0.007   |
| 31.018         | COH <sub>2</sub> -H <sup>+</sup>                              | formaldehyde     | 1.84 | 17.431 | 13.847   | 10.022 | 7.273    | 4.887   | 2.15536 |
| 33.034         | CH <sub>4</sub> O-H <sup>+</sup>                              | methanol         | 2.3  | 0.146  | 0.095    | 0.043  | 0.033    | 0.006   | 0       |
| 43.018         | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O-H <sup>+</sup>                | ketene           | 2.4  | 1.043  | 0.827    | 0.558  | 0.425    | 0.220   | 0.0976  |
| 43.055         | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -H <sup>+</sup>                 | propene          | 1.64 | 0.218  | 0.159    | 0.087  | 0.048    | 0.026   | 0.001   |
| 45.034         | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O-H <sup>+</sup>                | acetaldehyde     | 3.09 | 2.003  | 1.324    | 0.672  | 0.374    | 0.090   | 0       |
| 45.993         | NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>                                  | nitrogen dioxide | 1.2  | 1.438  | 1.130    | 0.828  | 0.658    | 0.381   | 0.198   |
| 48.008         | NO <sub>2</sub> H-H <sup>+</sup>                              | nitrous acid     | 1.81 | 0.089  | 0.091    | 0.068  | 0.048    | 0.034   | 0.015   |
| 59.05          | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O-H <sup>+</sup>                | propanal         | 3.13 | 0.465  | 0.263    | 0.066  | 0.002    | 0       | 0       |
| 61.029         | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> -H <sup>+</sup>  | acetic acid      | 2.2  | 0.185  | 0.143    | 0.060  | 0.054    | 0.009   | 0       |
| 62.024         | CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> -H <sup>+</sup>               | nitromethane     | 3.7  | 0.130  | 0.093    | 0.062  | 0.032    | 0.006   | 0.010   |
| 64.003         | HNO <sub>3</sub> -H <sup>+</sup>                              | nitric acid      | 1.6  | 0.604  | 0.473    | 0.318  | 0.223    | 0.130   | 0.068   |
| 71.086         | C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> -H <sup>+</sup>                | pentene          | 1.91 | 0.131  | 0.055    | 0.048  | 0.018    | 0       | 0.002   |
| 78.019         | CH <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> -H <sup>+</sup>               | methyl nitrate   | 2.96 | 0.292  | 0.224    | 0.151  | 0.103    | 0.060   | 0.030   |
| 85.102         | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> -H <sup>+</sup>                | hexene           | 2.05 | 0.954  | 0.681    | 0.411  | 0.265    | 0.126   | 0.039   |
| 92.035         | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub> -H <sup>+</sup> | ethyl nitrate    | 3    | 0.109  | 0.082    | 0.047  | 0.024    | 0.017   | 0.004   |
| 101.097        | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O-H <sup>+</sup>               | hexanal          | 4    | 0.190  | 0.138    | 0.032  | 0.001    | 0.010   | 0       |
| 122.009        | C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>5</sub> -H <sup>+</sup> | PAN              | 2.7  | 0.253  | 0.200    | 0.115  | 0.086    | 0.037   | 0.026   |

**Table 5.2 – Concentrations des sous-produits détectés en fonction de la concentration initiale de n-hexane traité par une DBD dans l'air (SED 225 J/L, 24 kV, 500 Hz, 0.5 L/min). Les constantes de vitesse sont exprimés en 10<sup>-9</sup> cm<sup>3</sup>molecule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>.**

Où  $[C_6H_{14}]_0$  et  $[C_6H_{14}]$  représentent les concentrations initiales et résiduelles de n-hexane, et  $n_c$  représente le nombre d'atomes de carbone dans chaque sous-produit.

D'après les données présentées sur la figure 5.1 et dans le tableau 5.8, et pour une concentration initiale de n-hexane de 50 ppm, la somme des concentrations de  $CO_2$ , CO et du carbone dans les sous-produits carbonés représente environ 95 ppmC. Pour cette concentration de n-hexane traitée (50 ppm), l'efficacité de traitement est de 50%. Cette valeur correspond à 150 atomes de carbones traités par le plasma. A partir de ces mesures, on arrive à détecter approximativement 63% du carbone dégradé. Dans les mêmes conditions expérimentales pour le traitement de 5 ppm de n-hexane par la DBD, presque 70% du carbone détruit est détecté en sortie du réacteur. Une hypothèse pour expliquer le carbone non détecté pourrait être la formation d'aérosols, comme observé dans d'autres études [241-243], ou de dépôts.

#### **5.1.4 . Comparaison de la génération de sous-produits par DBD et par PB**

Dans cette partie on s'intéresse à la production de sous-produits par les réacteurs PB. On va principalement présenter la différence entre la production de sous-produits entre un réacteur PB et une DBD.

La figure 5.8 illustre l'évolution du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et du propanal, ou acétone, pendant le fonctionnement de la décharge. Ces mesures sont obtenues dans une DBD dans l'air sans n-hexane, puis avec 100 ppm de n-hexane dans la DBD, et de nouveau dans une décharge dans l'air propre. Ces mesures montrent que les sous-produits générés dans la décharge sont très stables et constants dans le temps.

Ensuite on s'est intéressé à la production de sous-produits par le réacteur PB rempli de billes d'alumine. Dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour la DBD et 100 ppm de n-hexane, les sous-produits détectés par le BTrap sont à des concentrations très faibles, de l'ordre du ppb.

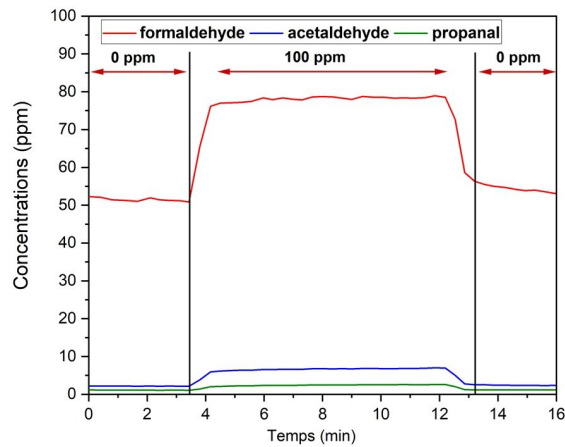


Figure 5.8 – **Évolution des sous-produits majeurs détectés par BTrap avec une DBD pour 100 ppm de n-hexane (0.5 L/min, 500 Hz, 24 kV, 225 J/L)**

Ces conditions ne permettent pas d'effectuer de quantifications des sous-produits, le signal se confondant avec le bruit.

Pour observer les sous-produits qui peuvent être détectés avec le réacteur Packed-Bed, nous avons donc dû augmenter la concentration initiale en n-hexane à 500 ppm. Les résultats sont présentés sur la figure 5.9 pour différents sous-produits, comme le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le cyanure d'hydrogène. Les résultats obtenus montrent que les sous-produits sont toujours générés à des concentrations très faibles. Par ailleurs leurs concentrations ne se stabilisent pas, même quand la dégradation de la molécule est elle stabilisée à 30%.

Pour le traitement de 100 ppm de n-hexane dans l'air, 20 ppm de formaldéhyde sont mesurés dans la DBD, contre 18 ppm dans le réacteur PB pour une concentration de n-hexane de 500 ppm.

L'évolution des sous-produits dans le réacteur Packed-Bed est aussi très différente de leur évolution dans la DBD, leurs profils ne sont pas les mêmes certains, comme l'acide acétique, commencent à être visible après presque 100 minutes de fonctionnement de la décharge. Cette augmentation de concentration dans le temps est aussi observée pour la mesure de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O qui évoluent sur la durée de la décharge pour atteindre des concentrations res-

pectives de 100 ppm et de 370 ppm avant l'arrêt de la décharge. La mesure de CO n'est pas disponible en temps réel dans la décharge, mais néanmoins le CO est détecté à des concentrations très faibles, de l'ordre de 15 ppm avant l'arrêt de la décharge.

Il n'y a pas d'effet thermique pouvant être la source de ce comportement. Cette évolution des sous-produits dans la décharge peut être expliquée par le dépôt des sous-produits intermédiaires sur les surfaces des billes qui seraient alors traitées plus lentement dans la décharge.

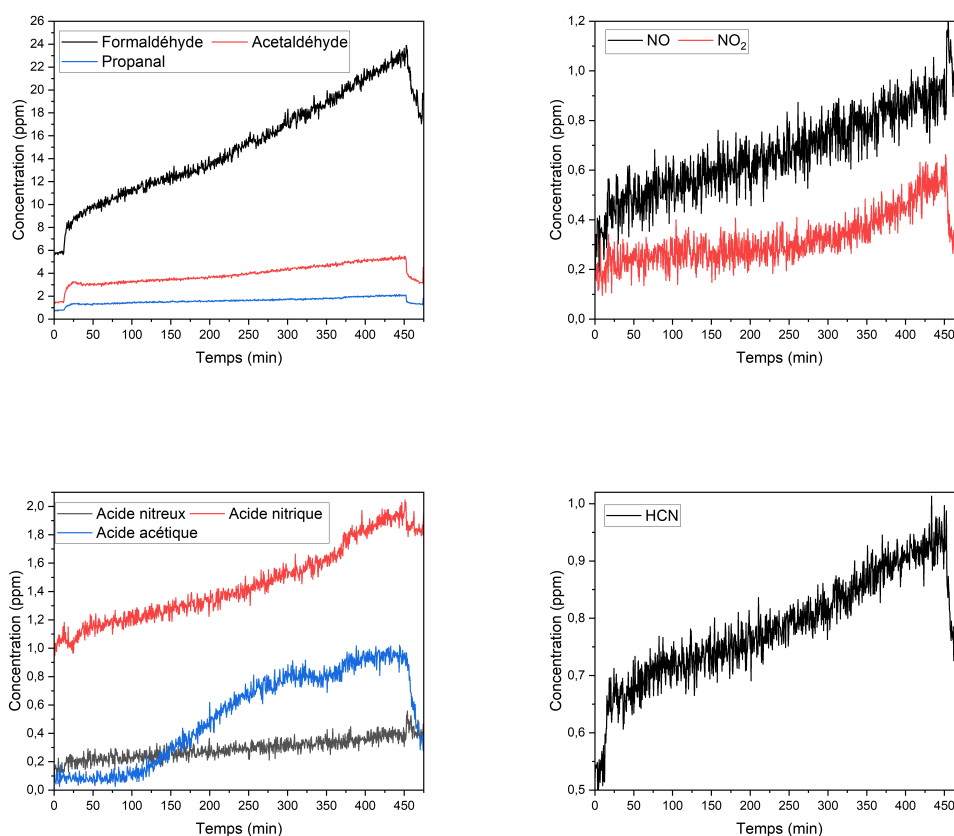


Figure 5.9 – **Évolution des sous-produits majeurs détectés par BTrap avec un réacteur Packed-Bed avec des billes en alumine pour 500 ppm de n-hexane (0,5 L/min, 500 Hz, 225 J/L)**

En comparant la figure 5.8, qui présente l'évolution des sous-produits gé-

nés avec une DBD pour 100 ppm de n-hexane, à la figure 5.9, qui présente l'évolution des sous-produits générés avec un réacteur Packed-Bed pour 500 ppm de n-hexane, on peut voir que le Packed-Bed génère des sous-produits en concentrations beaucoup plus faibles que la DBD. Ceci est en accord avec la littérature : les réacteurs Packed-Bed améliorent l'efficacité d'élimination des COV par rapport aux réacteurs classiques. En effet la présence des billes dans le réacteur, avec leurs propriétés (constante diélectrique, la taille, les propriétés de surface), améliore le champ électrique dans la zone proche des points de contact et contribue à une distribution plus homogène du plasma. La présence des billes augmente aussi la probabilité de réaction entre les COV et les espèces réactives dans le plasma. Ce qui fait que les billes d'alumine dans le réacteur ont une influence sur l'efficacité d'élimination des COV et entraînent une oxydation plus complète, comme observé dans cette étude.

Cette évolution des sous-produits rend impossible l'obtention d'un bilan carbone pour le réacteur Packed-Bed.

## **5.2 . Proposition d'un mécanisme de dégradation du n-hexane**

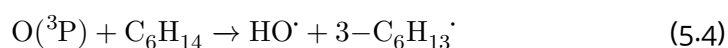
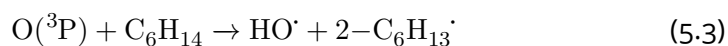
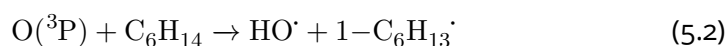
Dans cette partie, des voies réactionnelles sont proposées, capables d'expliquer la formation des différents sous-produits observés par oxydation. Nous n'avons pas identifié de sous-produits carbonés dans l'azote ce qui ne nous permet pas de proposer des voies de dissociation pour la molécule de n-hexane.

Ce mécanisme a été construit sur la base de mécanismes antérieurs proposés pour des molécules plus petites. Les réactions d'isomérisation des radicaux ne sont pas considérées dans ce modèle, leur réactivité étant négligeable par rapport aux autres voies réactionnelles.

On s'intéresse en premier à la réaction d'initiation de l'oxydation du n-hexane. La réaction entre le n-hexane et l'oxygène atomique, arrache un hydrogène à la molécule. L'hydrogène arraché peut provenir d'un des six carbones du n-hexane. Étant donné la symétrie de la molécule, l'étude de la dé-

gradation peut se faire en ne considérant que trois carbones. On a ainsi trois sites d'initiation : C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, qui correspondent respectivement au premier, deuxième et troisième carbone de la molécule. La réaction d'oxydation aura lieu sur un de ces sites et va produire un radical hexyle et un radical hydroxyle.

La réaction produit trois radicaux hexyles, respectivement 1-hexyle, 2-hexyle, et 3-hexyle, sur les sites C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, et C<sub>3</sub> :



Le coefficient de vitesse (cm<sup>3</sup>·molecule<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>) de la réaction (5.2) est exprimé par la relation suivante [209, 244] :

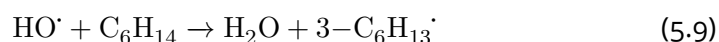
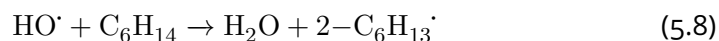
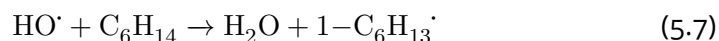
$$k_1(T) = 2,27 \cdot 10^{-10} e^{-\frac{31,40}{RT}} \quad (5.5)$$

Le coefficient de vitesse (cm<sup>3</sup>·molecule<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>) de la réaction (5.3) est exprimé par la relation suivante [209, 244] :

$$k_2(T) = 2,42 \cdot 10^{-10} e^{-\frac{19,79}{RT}} \quad (5.6)$$

Le coefficient de vitesse  $k_3$  de la réaction (5.4) n'est pas connu, mais est supposé être du même ordre que les coefficients  $k_1$  et  $k_2$ .

Le radical hydroxyle HO· est issu des trois réactions précédentes ((5.2), (5.3) et (5.4)) et est aussi très réactif avec le n-hexane. Il arrache aussi un hydrogène à un atome de carbone de la molécule de n-hexane, et produit un radical hexyle et une molécule H<sub>2</sub>O :



Les coefficients de vitesse de ces réaction ( $\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) sont exprimés par les relations suivantes [210] :

$$k_{1(OH)}(T) = 8,63 \cdot 10^{-12} e^{-\frac{9,8}{RT}} \quad (5.10)$$

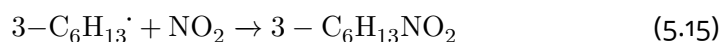
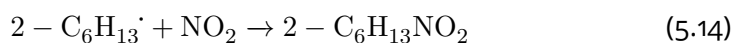
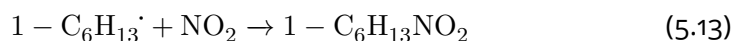
$$k_{2(OH)}(T) = 7,21 \cdot 10^{-10} e^{-\frac{3,8}{RT}} \quad (5.11)$$

$$k_{3(OH)}(T) = 5,23 \cdot 10^{-12} e^{-\frac{0,7}{RT}} \quad (5.12)$$

Les trois sites d'attaque vont créer trois voies d'oxydation différentes, une voie pour chaque radical hexyle. Les trois voies d'oxydation sont schématisées sur les figures 5.10, 5.11, et 5.12.

Quatre types de réactions peuvent avoir lieu après la formation du radical hexyle : l'oxydation avec une molécule  $\text{O}_2$ , l'addition d'un dioxyde d'azote  $\text{NO}_2$ , l'abstraction d'atome d'hydrogène H, la rupture d'une liaison entre deux atomes de carbone C-C.

La réaction d'addition d'un  $\text{NO}_2$  produit le radical nitrohexane  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$  :



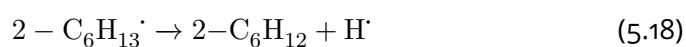
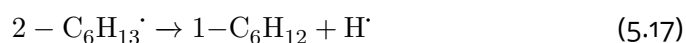
La réaction d'abstraction d'un atome H produit une molécule de 1-hexène



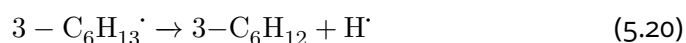
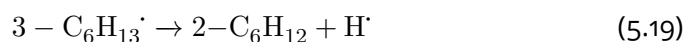
par la première voie [245] :



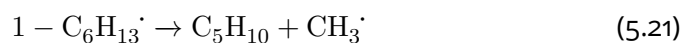
Deux isomères 1-hexène et 2-hexène sont formés par la deuxième voie [246] :



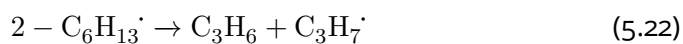
Et deux isomères 2-hexène et le 3-hexène sont formés par la troisième voie :



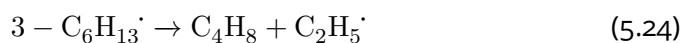
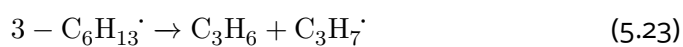
La rupture d'une liaison C-C produit une molécule de 1-pentène et un radical méthyle  $\text{CH}_3\cdot$  par la première voie [245] :



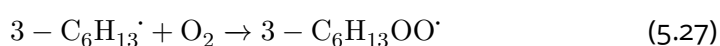
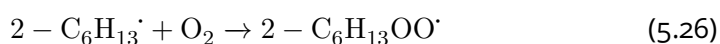
Une molécule de propène  $\text{C}_3\text{H}_6$  et un radical propyle  $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$  sont formés par la deuxième voie [247] :



Deux alcènes différents, le propène  $\text{C}_3\text{H}_6$  [248] et le butène  $\text{C}_4\text{H}_8$ , ainsi qu'un radical propyle  $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$  et un radical éthyle  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  sont formés par la troisième voie :

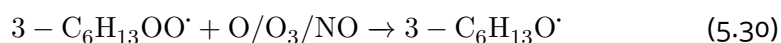
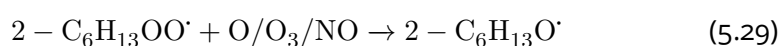
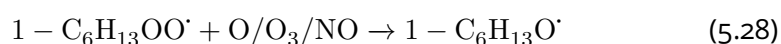


Enfin l'oxydation du radical hexyle produit un radical peroxy, ROO<sup>•</sup> selon la réaction suivante :



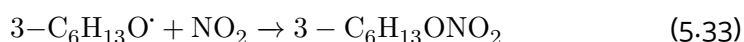
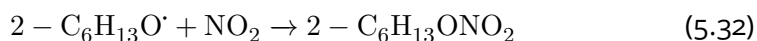
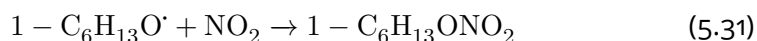
Le coefficient de vitesse de cette réaction n'est pas connu dans la littérature, mais la formation des radicaux peroxyes à partir de l'oxydation des radicaux alkyls est déjà très étudiée et les coefficients de vitesse des réactions  $\text{R}^{\bullet} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}^{\bullet}$  sont de l'ordre de  $10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [249].

La deuxième étape s'effectue après la formation des radicaux peroxyes qui sont très instables et peuvent se dégrader en réagissant avec l'ozone, l'oxygène atomique, et même les NO<sub>x</sub> pour former un radical alcoyle, RO<sup>•</sup> selon les réactions suivantes :

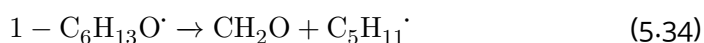


La troisième étape a lieu après la formation du radical alcoyle, qui réagit suivant les quatre réactions suivantes : l'addition d'un dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>, l'abstraction d'atome d'hydrogène H, l'addition d'un hydrogène H, la rupture d'une liaison entre deux atomes de carbone C–C.

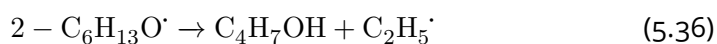
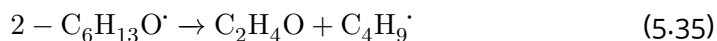
En premier l'addition d'un NO<sub>2</sub> au radical alcoyle produit une molécule de hexylnitrate C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>ONO<sub>2</sub> :



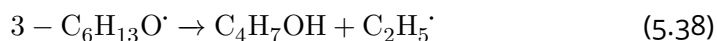
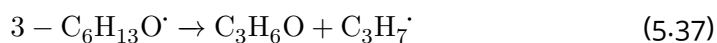
Ensuite la rupture d'une liaison C-C du radical alcoxyle produit une molécule de formaldéhyde  $\text{CH}_2\text{O}$  et un radical pentyle  $\text{C}_5\text{H}_{11}^\cdot$  par la première voie [250] :



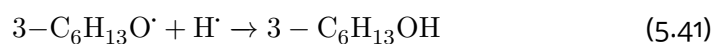
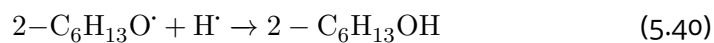
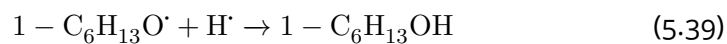
Deux molécules différentes sont formées par la deuxième voie : l'acétaldéhyde  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  [250] et le butanal  $\text{C}_4\text{H}_7\text{OH}$  avec un radical butyle  $\text{C}_4\text{H}_9^\cdot$  et un radical éthyle  $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$  :



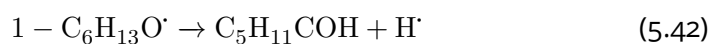
Deux molécules sont formées par la troisième voie : le propanal  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  et le butanal  $\text{C}_4\text{H}_7\text{OH}$  avec un radical propyle  $\text{C}_3\text{H}_7^\cdot$  et un radical éthyle  $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$  :



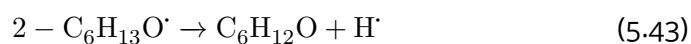
Ensuite l'addition d'un hydrogène au radical alcoxyle produit de l'hexanol  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$  par les trois voies de réactions :



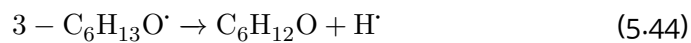
Enfin L'abstraction d'un hydrogène au radical alcoyle produit une molécule d'hexanal  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COH}$  par la première voie :



Une molécule d'hexanone  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  est formée par la deuxième voie :



Et une molécule de 3-hexanone  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$  est formée par la troisième voie :





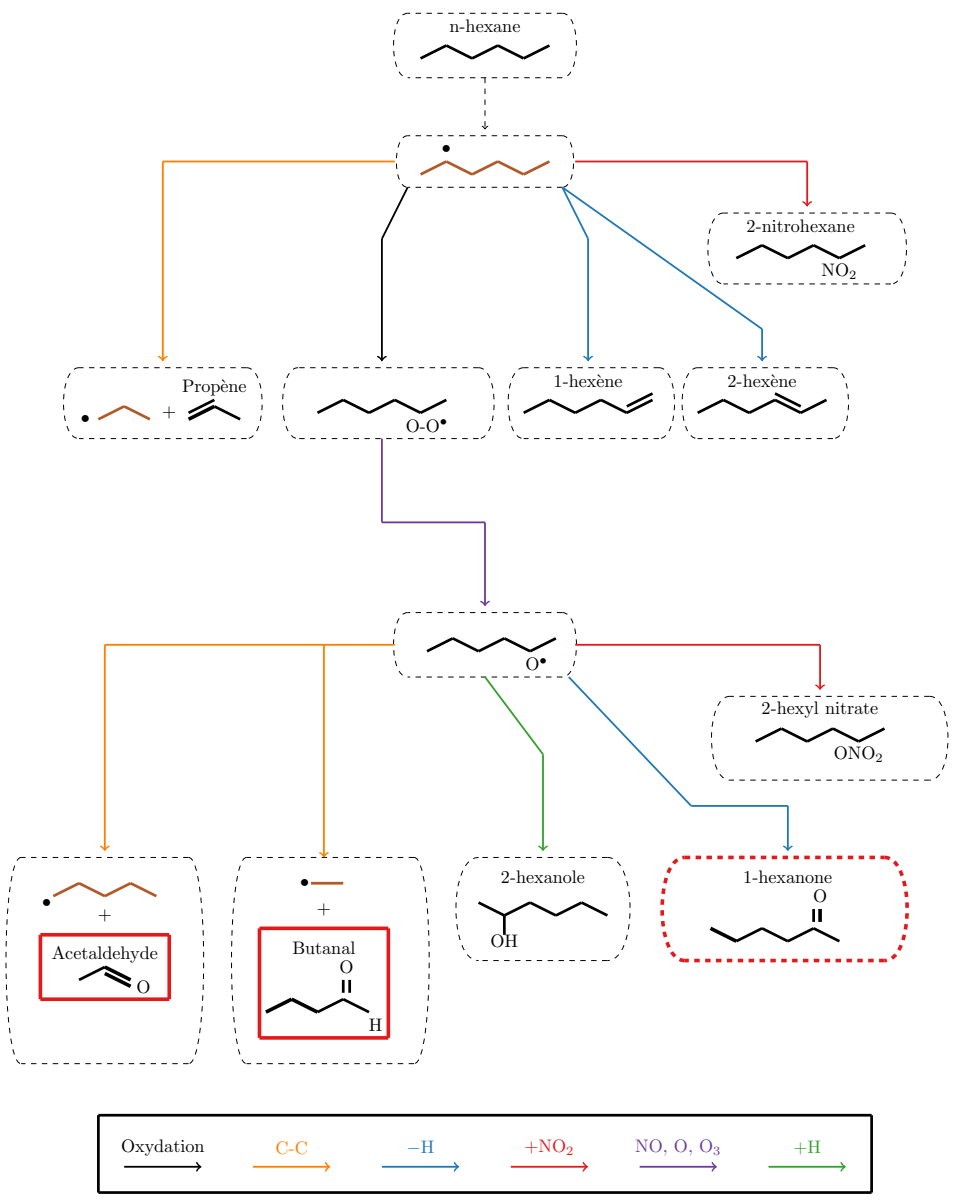


Figure 5.11 – Mécanisme proposé à partir de l'attaque sur le carbone 2

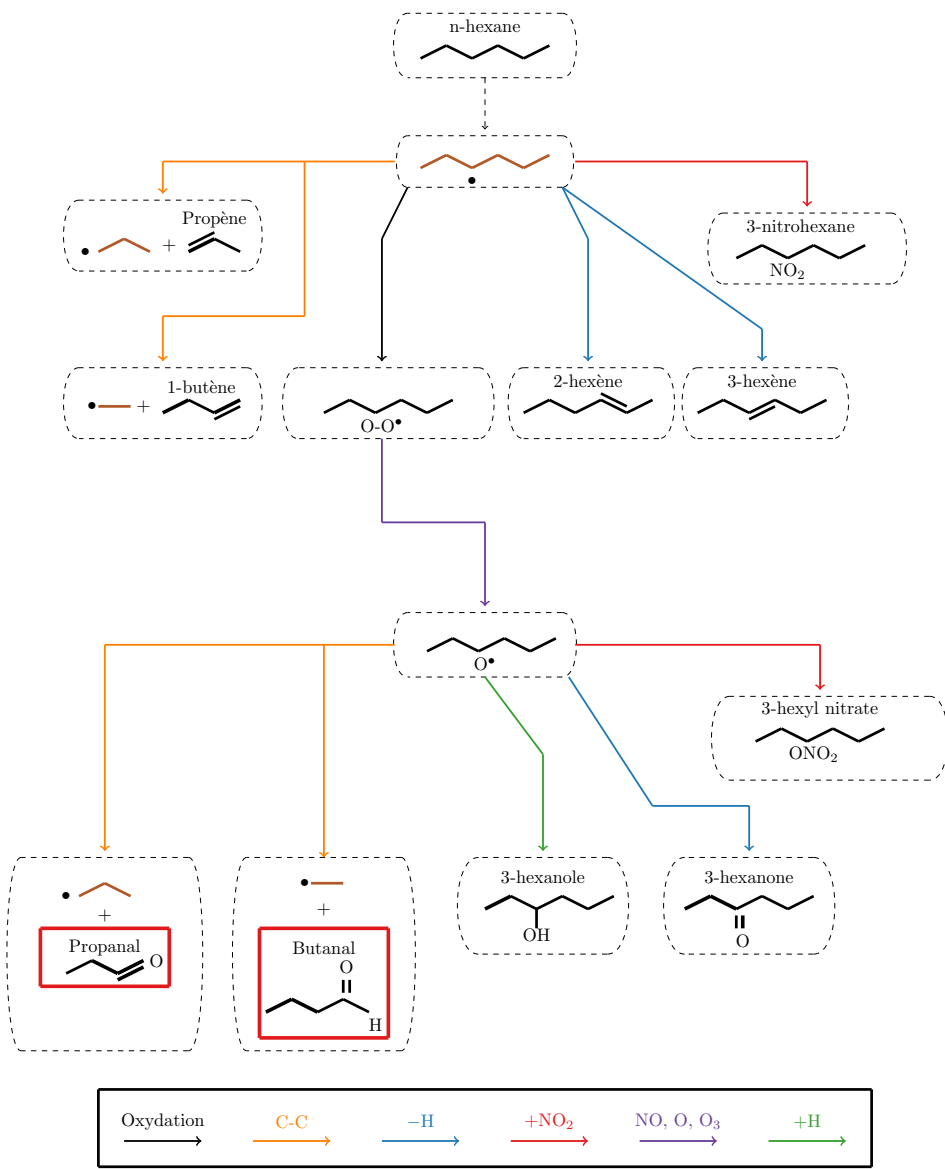


Figure 5.12 – Mécanisme proposé à partir de l'attaque sur le carbone 3

Ce mécanisme montre comment on peut obtenir des molécules de familles chimiques différentes à partir du n-hexane.

Trois radicaux hexyles  $C_6H_{13}\cdot$  sont issus de l'oxydation du n-hexane. La perte d'un atome d'hydrogène de ces radicaux peut conduire à la formation de plusieurs isomères : 1-, 2- et 3-hexene ( $C_6H_{12}$ ). L'ion  $C_6H_{12}-H^+$  est détecté par le BTrap, mais il est impossible d'identifier l'isomère.

Avec la rupture d'une liaison C-C des radicaux hexyles, des alcènes à chaînes carbonées plus courtes sont formées, comme le pentène, le propène et le butène, ainsi que d'autres radicaux alkyles. Ces radicaux, très instables, peuvent subir les mêmes réactions que les radicaux hexyles dans l'étape d'initiation.

L'oxydation des radicaux hexyles  $C_6H_{13}\cdot$  conduit à la formation des radicaux peroxy  $C_6H_{13}OO\cdot$ . Ces radicaux se décomposent en radicaux alcoxy par réactions avec le  $O_3$ , O, et NO.

Les radicaux alcoxy  $C_6H_{13}O\cdot$  vont réagir par différentes réactions : rupture d'une liaison C-C, perte/libération d'un hydrogène, gain d'un hydrogène et l'addition de  $NO_2$ . Dans cette étape, certains sous-produits majoritaires observés par le BTrap sont formés : le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le propanal, avec différents radicaux alkyles. En fait le formaldéhyde  $CH_2O$  et le radical 1-pentyl sont issus du radical 1-hexyloxy. Deux possibilités existent pour le radical 2-hexyloxy : la formation de l'acétaldéhyde  $C_2H_2O$  et d'un radical 1-butyl, ou bien la formation du butanal  $C_4H_8O$  et d'un radical éthyl. De la même manière pour le radical 3-hexyloxy deux voies de réaction sont possibles : la formation du propanal  $C_3H_6O$  et d'un radical 1-propyle, ou bien la formation du butanal  $C_4H_8O$  et d'un radical éthyl.

Les 1-, 2-, et 3- hexylnitrates sont formés par addition de  $NO_2$ . Les isomères que sont l'hexanal et les hexanones sont formés par la perte d'un hydrogène ( $m/z$  100,16). Et finalement les 1-, 2-, et 3- hexanol sont formés par capture d'un hydrogène.

Les nitrites et nitrates  $CH_3NO_2$ ,  $CH_3ONO_2$  et  $C_2H_5ONO_2$  sont détectés par le BTrap. La formation du PAN est issue de l'association du  $NO_2$  à un radi-



cal  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{O}\cdot$ . Ce dernier provient de l'association d'un  $\text{O}_2$  à un radical  $\text{CH}_3\text{C}\cdot=\text{O}$  formé à partir d'une molécules d'acétaldéhyde.

Tous les radicaux alkyles formés par ces voies de réactions sont instables et peuvent réagir de manière similaire à ce qui est présenté.

Ce mécanisme ne prend pas en compte la réactivité des états métastables de l'azote avec le n-hexane, par conséquent la formation du  $\text{H}_2$  et du HCN ne sont pas expliqués dans ce modèle.

### 5.3 . Discussions

#### 5.3.1 . Nature des sous-produits

La décomposition du n-hexane par plasma non-thermique génère un nombre important de sous-produits soit par oxydation soit par dissociation [251].

Les produits majoritaires détectés dans la DBD sont le  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , HCN.

Dans [252], **Marotta et al.** présentent les sous-produits formés par la dégradation de 500 ppm de n-hexane dans une décharge couronne positive pulsée dans l'air sec et humide. Les sous-produits majeurs détectés par Spectroscopie FT-IR sont le CO et le  $\text{CO}_2$ , et leurs concentrations en sortie du réacteur augmentent avec l'énergie déposée dans le plasma. La mesure de CO et de  $\text{CO}_2$  permet de déterminer la présence de sous-produits du n-hexane dans la décharge. En effet en augmentant l'énergie, les concentrations de CO et de  $\text{CO}_2$  continuent à croître, même quand le n-hexane est complètement détruit. Ceci indique que des molécules organiques autres que le n-hexane sont traitées par le plasma. Parmi les sous-produits détectés en quantités très faibles, on trouve l'acétaldéhyde, le propanal, l'acetone, l'hexanone, l'hexanal, et l'hexanol.

Dans l'étude [133] par **Son et al.** d'autres composés sont aussi détectés par chromatographie sont le  $\text{NO}_2$ , en états de traces pour des énergies inférieures à 475 J/L, l'acetone ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ), le methane ( $\text{CH}_4$ ), le pentanal ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ ), le 2-hexanone

(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O), le 3-hexanone (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O), l'hexanal (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O), l'heptanal (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O), l'octanal (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O), le nonanal (C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O), le decanal (C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O) et l'undecanal (C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O). Les composés trouvés dans la littérature sont en accord avec nos résultats.

### 5.3.2 . Sous-produits issus de la dissociation

Dans ce travail nous avons aussi observé deux composés qui sont issus de la dissociation du n-hexane : le HCN et le H<sub>2</sub>. Leur formation est due soit à la réactivité des métastables de l'azote avec le n-hexane, soit à des réactions de dissociation du n-hexane par des électrons énergétiques. Les états métastables de l'azote sont probablement plus importants que les électrons en raison de leur durée de vie plus longue [128]. Il n'y a pas encore d'étude complète sur le processus réactionnel entre les métastables de l'azote et le n-hexane, mais ces mécanismes sont très connus pour d'autres COV comme l'acétaldéhyde et le propène [253, 254]. En effet pour l'acétaldéhyde les états métastables de l'azote N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) dissocient des liaisons C-C et des liaisons C-H pour former CO, du H<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CO, CH<sub>3</sub> et CH<sub>4</sub>.

Dans nos études dans l'azote, on observe aussi la formation de molécules comme C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> à très faibles concentrations qui proviennent de la dissociation du n-hexane.

**Pierce et al. (2009)** proposent un mécanisme qui explique la dissociation du n-hexane par collisions avec des électrons énergétiques. Ils étudient les dissociations des liaisons C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, et C<sub>3</sub>-C<sub>3</sub> et trouvent que la dissociation au niveau du troisième carbone C<sub>3</sub>-C<sub>3</sub> n'est pas très importante dans le plasma. Ils trouvent aussi que les espèces produites par la dissociation des deux autres liaisons se recombinent par des réactions de surface pour produire des molécules comme l'éthylène, l'acétylène, et le méthane [255].

**Ağral et al. (2010)** publient une étude portant sur la cinétique du plasma pour le traitement du n-hexane. Ils s'intéressent en particulier aux réactions initiées par les impacts des électrons et les processus d'oxydation dans une DBD avec des mélanges He/O<sub>2</sub>/hexane [256]. D'après le calcul de la FDEE, ils

trouvent que les électrons possèdent une énergie moyenne de 4,3 eV, suffisante pour casser des liaisons C-C (3,17 eV) et des liaisons C-H (3,97 eV) dans le n-hexane. Ils ont observés des produits issus de la dissociation du n-hexane sur les spectres d'émissions optiques. Mais en présence d'oxygène dans le plasma ( $O_2$  à 8%), la voie d'élimination principale du n-hexane devient l'oxydation initiée par l'oxygène atomique. Les taux de dégradation du n-hexane augmentent significativement, de 7% à 31%, avec l'ajout du  $O_2$  au plasma. Les électrons peuvent dissocier du n-hexane dans le plasma mais dans l'air l'oxydation domine. En présence d'oxygène dans le plasma, la dégradation du n-hexane sera principalement initiée par des réactions d'oxydations. On peut déduire qu'en présence d'oxygène moléculaire dans les mélanges de gaz, le processus majoritaire responsable de l'élimination du n-hexane est la réactivité avec l'oxygène.

### **5.3.3 . Sous-produits générés dans le réacteur Packed-Bed**

La nature des sous-produits détectés est la même avec les deux réacteurs, la grande différence est l'évolution des composés dans la décharge. On observe que dans la DBD les sous-produits de la décharge sont stables dès qu'ils sont produits. Par contre dans le PB, tous les composés sont produits à des concentrations beaucoup moins importantes que dans la DBD, et leurs concentrations continuent à augmenter dans le temps pendant la décharge. Certains composés, par exemple l'acide acétique et le  $NO_2$ , n'apparaissent qu'après un temps de fonctionnement de la décharge supérieur à 100 minutes (voir figure 5.9). La production de sous-produits continue à augmenter même quand le taux d'élimination du n-hexane est stabilisée. Un effet de relargage de sous-produits est observé au cours la décharge, qui est probablement dû à l'adsorption de différents sous-produits intermédiaires au niveau des surfaces des billes, qui sont ensuite désorbés et traités à différentes vitesses par le plasma.

### **5.3.4 . Bilan de carbone**

Pour les deux réacteurs, une partie importante du n-hexane dégradé n'est pas détecté en sortie du réacteur. Ceci est en accord avec d'autres études [252], et peut être expliqué par une production importante d'aérosols par le plasma.

En effet, la production d'aérosols par plasma a été observée dans plusieurs études [241-243], les taux importants de carbone non détecté sont attribués à cette production de particules.

**Son et al. (2021)** montrent que pour des faibles concentrations de n-hexane des aérosols sont générés par une DBD avec des dimensions qui varient entre  $0,1 \mu\text{m}$  et  $1 \mu\text{m}$ . Pour 15, 25, et 50 ppm de n-hexane les concentrations d'aérosols mesurées sont de 40-102, 101-128, et 108-160  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  [133].

### 5.3.5 . Mécanisme réactionnel

Au total plus de 20 composés, majoritairement issus de l'oxydation, ont été détectés et quantifiés par différentes techniques d'analyse. L'élaboration d'un schéma cinétique complet qui explique la formation de ces sous-produits est compliqué pour différentes raisons.

Une des seules études qui propose un schéma d'oxydation du n-hexane est celle de **Zhang et al. (2015)** qui ont étudié l'oxydation du n-hexane et les espèces intermédiaires produites par sa dissociation, pour des températures allant de 530 à 1160 K. Ils ont proposé et validé un modèle cinétique, avec trois voies de réactions principales, initiées par l'abstraction de l'atome H d'un carbone de la molécule [257]. Les voies de réactions correspondent aux réactions d'initiation sur les sites  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$ , présents dans notre modèle, avec une possibilité d'attaque de 24%, 40% et 28% respectivement. Ces réactions vont produire des radicaux hexyles très instables capables de se dégrader rapidement et de former différentes molécules.

Le mécanisme proposé dans ce chapitre considère aussi ces trois voies de réaction. Le mécanisme proposé dans ce travail fait apparaître des sous-produits détectés en sortie du réacteur, comme le formaldéhyde et l'acétaldéhyde.

Toutefois les réactions chimiques présentées dans ce mécanisme permettent d'expliquer la formation de sous-produits sur une impulsion de plasma. Et comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent (partie 4.2.2), le gaz est traité par au moins une centaine d'impulsions de plasma, le nombre exact dépend du débit. Par conséquent, toute molécule générée par l'élimination du n-hexane, qui apparaît dans le mécanisme proposé, va être dégradée par le plasma à l'impulsion suivante, pour générer elle aussi des sous-produits, et ainsi de suite. En plus, certains composés qui apparaissent dans ce mécanisme vont se recombinaison pour former de nouvelles molécules.

Les mesures de sous-produits en sortie du réacteur sont un bilan de réactions de dégradation de différentes molécules et de la recombinaison de différents composés dans le plasma.

### **5.3.6 . Sous-produits issus du formaldéhyde et du dichlorométhane**

Pour les deux autres COV, le formaldéhyde et le DCM, l'étude effectuée n'a pas permis d'effectuer une analyse de sous-produits. En effet, dans nos conditions expérimentales et pour les concentrations de polluant choisies, aucune quantité significative de sous-produits n'a été observée. Cependant on peut connaître la nature des sous-produits grâce aux études déjà effectuées pour ces composants.

Pour le traitement du formaldéhyde, la distinction entre les produits générés par la décharge et le bruit chimique n'était pas possible. Mais les sous-produits majoritaires qui sont formés sont le CO, CO<sub>2</sub> et les NO<sub>x</sub> d'après des travaux antérieurs [218, 228].

Nous avons effectué nos travaux de traitement de DCM dans des mélanges contenant de l'oxygène. Les seuls sous-produits qui ont été détectés avec nos instruments sont le CO et le CO<sub>2</sub>. Les concentrations mesurées pour ces sous-produits sont très faibles : quelques ppm pour le CO<sub>2</sub>, et 10 ppm pour le CO, pour une concentration initiale de 50 ppm de DCM et une concentration de 2% d'oxygène.

Pour le dichlorométhane la nature des sous-produits détectés dépend

largement de la concentration d'oxygène présent dans le plasma. Les principaux sous-produits générés par la décomposition du dichlorométhane dans un plasma d'azote sont le HCN, le HCl et le  $\text{CCl}_4$  [258].

Quand le traitement du DCM a lieu dans plasma qui contient du  $\text{O}_2$ , les principaux produits finaux du plasma issus sont le CO, le  $\text{CO}_2$ , le NOCl et de faibles concentrations de  $\text{COCl}_2$ . Des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  et du  $\text{N}_2\text{O}$  sont également formés. Le HCN, le HCl et le  $\text{CCl}_4$  ne sont plus détectés [233, 258]. Une grande partie du DCM dégradé est aussi transformé en aérosols [258].

## 5.4 . Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié les sous-produits qui peuvent être générés par le traitement des COV dans les plasmas.

- L'élimination du n-hexane à l'aide d'une DBD dans l'air conduit à la formation de nombreux sous-produits divers qui appartiennent à différentes familles chimiques, à différentes concentrations. Ces sous-produits sont soit issus des réactions d'oxydation du n-hexane, soit, dans une moindre mesure, des réactions du n-hexane avec des états métastables de l'azote.
- Les sous-produits majoritaires de la dégradation du n-hexane sont le CO, le  $\text{CO}_2$ , le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propane ou l'acétone.
- Une partie du carbone éliminé n'est pas détectée sous forme de sous-produits en sortie du réacteur. Cela peut s'expliquer par la formation d'aérosols, comme le montrent plusieurs études [241-243].
- L'utilisation d'un réacteur PB pour le traitement du n-hexane produit les mêmes sous-produits qu'avec une DBD, mais à des concentrations beaucoup plus faibles. La concentration de ces sous-produits ne se stabilise pas au cours de la décharge, elle augmente en continu, même lorsque l'élimination de la molécule est stabilisée.
- Un mécanisme synthétique est proposé pour expliquer la formation de

ces sous-produits par des réactions d'oxydation, qui toutefois ne prend pas en compte la réactivité de l'azote.

## **6 - Couplage d'un procédé de séparation membranaire à un plasma non-thermique**

Dans ce chapitre on présente le couplage d'un module membranaire à un réacteur plasma PB. Le réacteur PB a été sélectionné en raison de son efficacité très élevée pour le traitement du n-hexane.

On commence par présenter les études préliminaires effectuées pour déterminer le schéma de couplage de ces deux procédés et les problèmes rencontrés pendant ces études, en particulier l'influence d'un plasma sur les membranes, et l'influence de l'ozone sur le rendement d'une membrane. Puis les résultats du couplage sont présentés, avec une membrane PDMS et un réacteur PB, ils seront comparés aux résultats obtenus par couplage d'un module membranaire à un procédé de photo-catalyse, afin de déterminer l'efficacité du couplage.

### **6.1 . Influence des plasmas sur les membranes**

Dans un premier temps, le couplage direct de la membrane au plasma dans le module a été envisagé. Ce choix est basé sur un premier couplage qui a été effectué avec une membrane et un photo-catalyseur, où le photo-catalyseur a été placé dans le compartiment perméat. Dans ce schéma de couplage, présenté sur la figure 6.1, on peut voir que le photo-catalyseur, du quartzel illuminé par des rayonnements UV, est directement implémenté dans le compartiment basse-pression, le perméat.

Pour réaliser le même schéma de couplage intégré en utilisant un plasma de décharge électrique à la place du photo-catalyseur, de façon à traiter le flux de gaz perméat par le plasma juste en sortie de membrane, la décharge doit être placée dans le compartiment perméat. Une première étude est né-



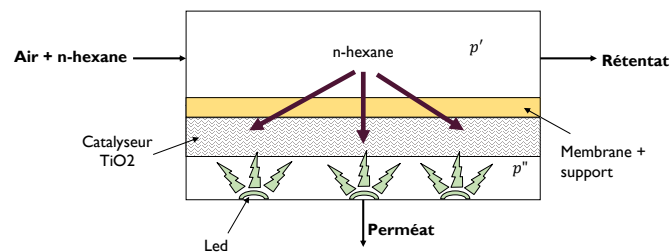


Figure 6.1 – **Schématisation du dispositif de couplage d'une membrane à un photocatalyseur**

cessaire pour l'influence qu'un plasma peut avoir sur les membranes avec lesquelles il serait en contact. Nous avons voulu déterminer si cette membrane est susceptible d'être dégradée par la décharge.

La décharge à barrière diélectrique de surface (DBDS) qui a été mise en place est présentée sur la figure 6.2. Elle est formée d'une plaque en alumine, de quatre tiges en tungstène reliées à la haute-tension, et d'une l'électrode à la masse qui est un scotch de cuivre collé sous la plaque d'alumine. La source haute-tension employée pour générer les décharges de surface est du même type que celle utilisée pour les expériences de traitement du n-hexane dans le réacteur cylindrique. Le flux d'air qui alimente le réacteur le traverse perpendiculairement aux électrodes.

Le plasma généré par cette décharge est filamentaire, et s'établit de part et d'autre de chaque électrode, avec une bonne couverture surfacique de la plaque par le plasma. Par la suite nous plaçons une membrane dans le réacteur plasma entre les électrodes et la plaque. De cette façon le plasma s'établit directement, soit sur la membrane, soit sur le support, en fonction de la po-

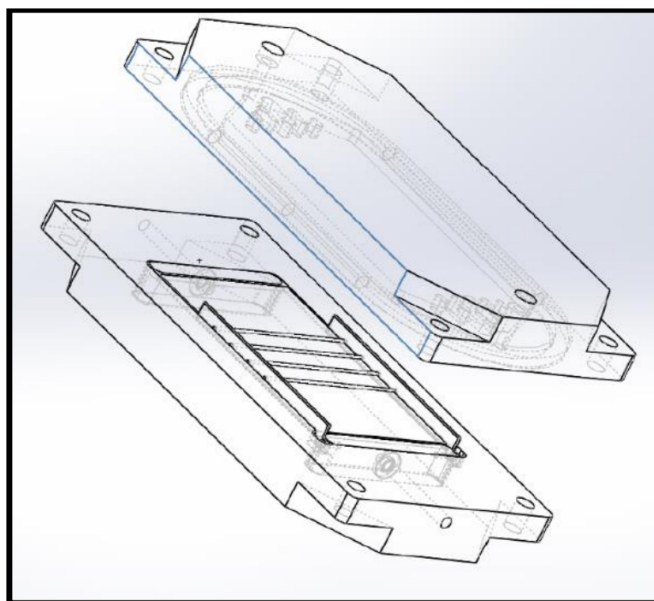


Figure 6.2 – **Schéma de la décharge à barrière diélectrique de surface, composée d'une plaque d'alumine ( $e = 2 \text{ mm}$ ,  $95.60 \text{ mm}^2$ ) et de 4 tiges de tungstène ( $d = 1 \text{ mm}$ ) séparées chacune de 10 mm.**

sition de l'échantillon, ce qui nous permet de tester l'influence du plasma sur la membrane et sur son support.

Quatre membranes différentes ont été testées, on les nomme :  $M_1$  (PDMS),  $M_2$  (Silicone GFT),  $M_3$  (Polyactive),  $M_4$ . En utilisant un microscope (dinolite, magnification 685x) nous avons étudié les surfaces des membranes et des supports après traitement par cette décharge de surface.

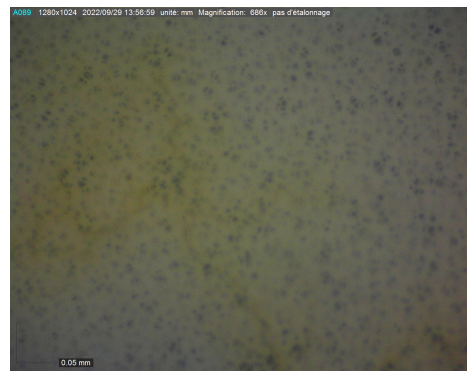
Deux cas se présentent : le jaunissement des surfaces et la perforation du matériel.

Pour la membrane  $M_1$  PDMS, quand les côtés support ou membrane sont exposés au plasma, on observe un jaunissement de la surface exposée au plasma présenté sur la figure 6.3.

Pour les membranes  $M_2$ ,  $M_3$ , et  $M_4$  on observe que la totalité de la membrane composite, la membrane et son support, est dégradée après exposition au



(a) **Jaunissement de la membrane après exposition au plasma**



(b) **Jaunissement du support de la membrane après exposition au plasma**

Figure 6.3 – **Jaunissement des surfaces a) de la membrane b) du support de la membrane M<sub>1</sub>, PDMS après exposition au plasma**

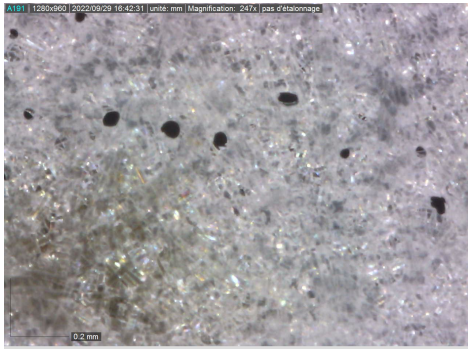
plasma.

En effet la présence des trous n'est constatée au niveau de la membrane et de son support que lorsque un seul côté a été exposé au plasma. Le cas de la membrane M<sub>2</sub> est présenté sur la figure 6.4. Sur les figures 6.4a et 6.4b, obtenues dans le cas où seule la membrane est exposée au plasma, on constate la présence de trous d'un diamètre de 10  $\mu\text{m}$  au niveau de la surface de la membrane et au niveau du support.

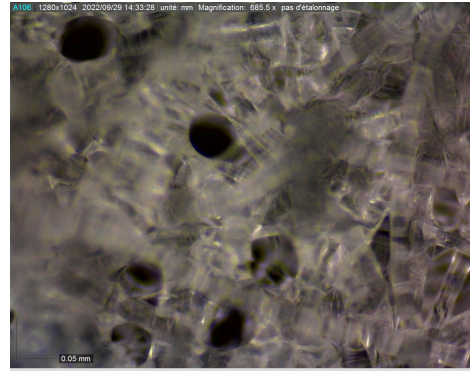
Quand on observe la totalité des trous présents sur la membrane, comme présenté sur la figure 6.5, ces trous se trouvent sur des lignes espacées de 10 mm. Elles correspondent aux électrodes du réacteur plasma, cela indique un effet du plasma combiné à un effet de contact aux électrodes.

Dans les deux cas, le jaunissement de la surface ou la perforation de la surface, la membrane devient entièrement perméable et n'est plus utile dans nos travaux.

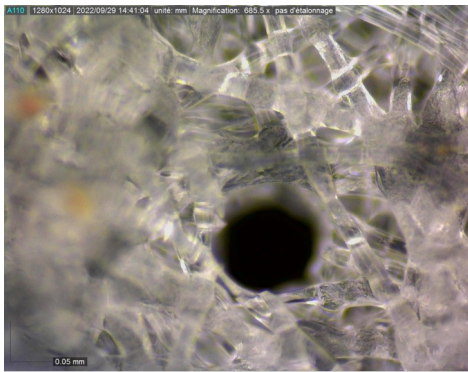
Ce premier résultat indique la nécessité d'un couplage externe, pour éliminer tout contact qui peut avoir lieu entre le plasma et une membrane.



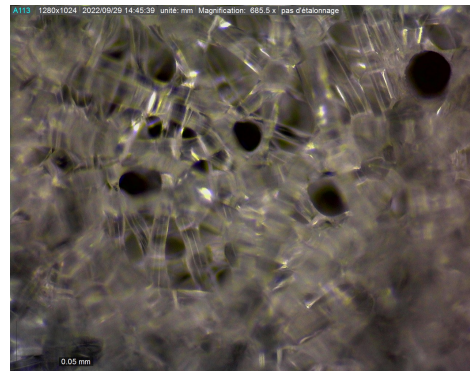
(a) *Trous présents au niveau de la membrane quand la membrane est exposée au plasma*



(b) *Trous présents au niveau du support quand la membrane est exposée au plasma*



(c) *Trous présents au niveau de la membrane quand le support est exposé au plasma*



(d) *Trous présents au niveau du support quand le support est exposé au plasma*

Figure 6.4 – *Exemple de perforation d'une membrane composite dans le cas de la membrane  $M_2$*

## 6.2 . Influence de l'ozone sur les membranes

Le couplage externe du module membranaire au plasma a été envisagé. Dans ce schéma de couplage, présenté sur la figure 6.6, l'utilisation d'un sweep-gaz est nécessaire, pour transporter le perméat, le n-hexane, vers le plasma pour traitement. Une pompe de recirculation (100 ml/min) est rajoutée en sortie du plasma pour faciliter le repompage du flux traité dans le perméat.

Au cours de nos premières études, par couplage du module membranaire

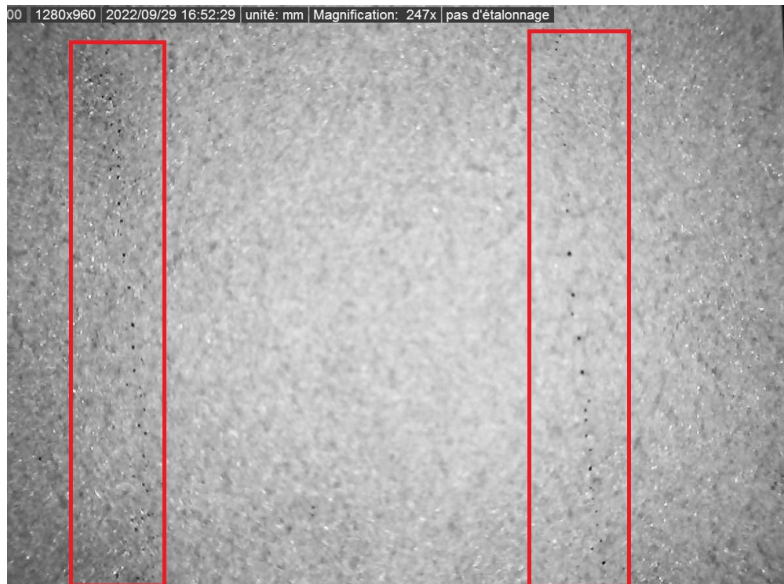


Figure 6.5 – **Membrane  $M_2$  après traitement par plasma, avec les trous mis en évidence dans les rectangles rouges.**

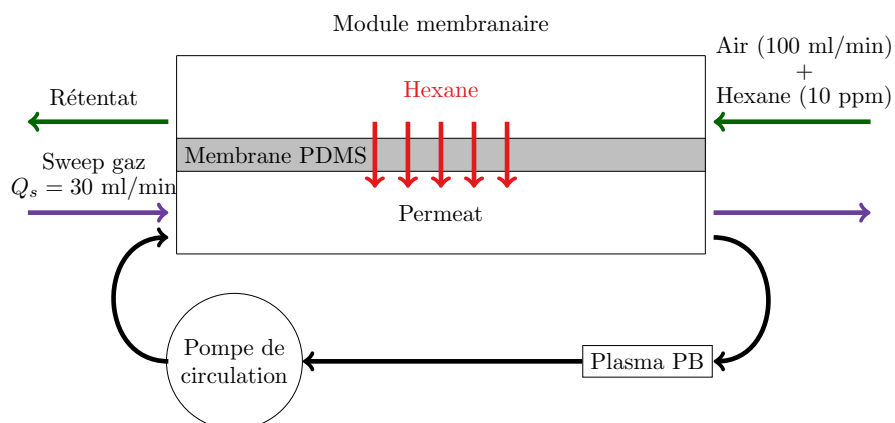


Figure 6.6 – **Schématisation de la première version du dispositif de couplage en externe**

au plasma seul, des rendements extrêmement élevés, proches de 91%, ont été obtenus. Il est impossible d'obtenir de tels résultats dans nos conditions expérimentales (rapport de pression  $\Psi = \frac{0,98}{1,3}$ ), car la membrane utilisée ne peut pas dépasser des rendements de 60 % dans les conditions expérimentales. En effet ce rendement maximal est déterminé à partir des propriétés de la mem-

brane (perméabilité, couches limites) et des conditions expérimentales (force motrice ou gradient de pression appliqué, gaz de balayage). Ce rendement a été retrouvé expérimentalement et numériquement pour le n-hexane avec une membrane PDMS [160], il correspond à un régime de fonctionnement diffusif.

Deux points intéressants sont observés dans ce cas :

- Un pic d’ozone de 200 ppm est détecté dans le compartiment du rétentat. Le plasma générerait 2500 ppm d’ozone dans ces conditions.
- Une faible concentration de 3-hexanone est mesurée dans le compartiment du rétentat, c’est un sous-produit de dégradation du n-hexane.

Nous en déduisons que ces rendements peuvent être expliqués par la présence de l’ozone dans le module membranaire. Pour étudier l’influence de l’ozone sur la membrane, le plasma est utilisé pour générer de l’ozone, qui sera introduit dans le compartiment perméat, le schéma de ce dispositif est présenté sur la figure 6.7. Un flux de gaz (100 ml/mn) contenant 10 ppm de n-hexane est introduit dans le module membranaire du côté rétentat, et le sweep-gaz (30 ml/mn), le flux de gaz généré par le plasma contenant de l’ozone, est introduit au niveau du perméat.

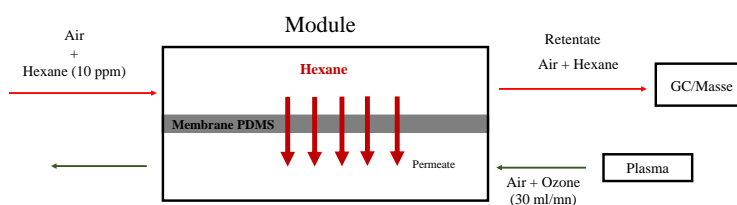


Figure 6.7 – **Schématisation du dispositif expérimental utilisé pour l'étude de l'influence de l'ozone sur la membrane**

Il est important de noter qu'à cette étape le plasma est uniquement utilisé comme source d'ozone, qui va enrichir le sweep-gaz d'ozone, et qu'aucun traitement du n-hexane n'a lieu au niveau du perméat par le plasma. Le tableau 6.1 présente les rendements du n-hexane avec la membrane PDMS en fonction de la concentration d'ozone présent dans le sweep-gaz. On observe que le rendement de la membrane augmente en fonction de la concentration d'ozone présent dans le sweep-gaz, pour atteindre des rendements de 90 %.

| O <sub>3</sub> (ppm) | Rendement (%) |
|----------------------|---------------|
| 0                    | 35 %          |
| 1500                 | 67%           |
| 2000                 | 77%           |
| ≥ 2500               | 90%           |

**Table 6.1 – Rendements obtenus par la membrane en fonction de la concentration d'ozone présent dans le sweep-gaz**

Comme la concentration d'ozone est le seul paramètre qui a varié, c'est bien la présence de l'ozone qui cause ces rendements très élevés. En effet, il n'existe pas de réactivité entre l'ozone et le n-hexane, en d'autres termes l'ozone ne décompose pas le n-hexane dans le perméat. Deux hypothèses sont alors établies pour expliquer ce phénomène :

- Au contact de la surface de la membrane, O<sub>3</sub> se décompose en O(<sup>3</sup>P), une espèce réactive, qui peut alors traverser la membrane et oxyder le n-hexane dans les deux compartiments. Cela expliquerait la présence du 3-hexanone au niveau du rétentat.
- L'ozone modifie temporairement les propriétés de surface de la membrane, ce qui en la rendant plus perméable.

Mais des études supplémentaires montrent qu'au niveau du perméat, les concentrations en n-hexane sont très faibles, inférieures à 1 ppm. Cela indique que c'est probablement l'ozone qui se décompose en oxygène atomique pour dégrader le n-hexane.

D'après ces études, nous avons constaté que la présence de l'ozone ne permet pas d'obtenir les rendements maximaux de la membrane. Pour le schéma de couplage final des billes de tamis-moléculaire ont été rajoutées en sortie du plasma, afin de traiter l'ozone de manière efficace dans nos conditions.

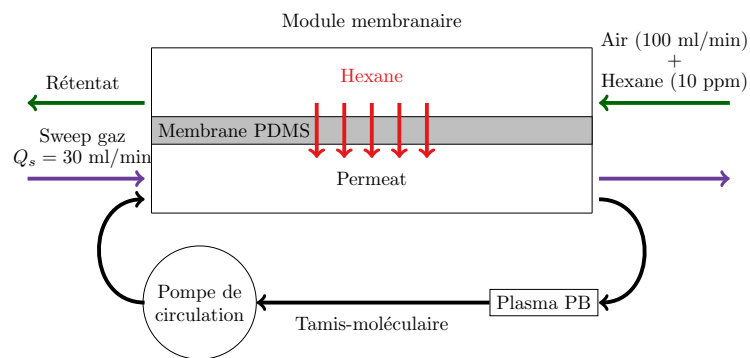


Figure 6.8 – **Schéma du dispositif expérimental de couplage avec tamis-moléculaire**

### 6.3 . Couplage d'un module membranaire à un plasma Packed-Bed : comparaison au couplage à la photocatalyse

Avec le schéma de couplage final, on peut réaliser une étude de couplage d'un module membranaire à un plasma non-thermique.

Le réacteur Packed-Bed a été choisi pour le couplage, car il présente la meilleure efficacité de traitement de n-hexane. Deux types de billes ont été utilisées pour le remplissage du réacteur : des billes en alumine, et des billes de verre. Ces billes ont les mêmes dimensions, mais ont des propriétés de surface différentes, en particulier la porosité. Les billes en alumine présentent des pores au niveau de leurs surface mais les billes de verre ne sont pas poreuses. La première étape à effectuer est de vérifier que le n-hexane est complètement traité par le plasma même pour des densités d'énergies faibles. Ces me-



surements sont effectuées pour un débit de 30 mL/min et 10 ppm de n-hexane. Ces vérifications sont imposées par la présence de billes de tamis-moléculaire en sortie du plasma destinées à éliminer l'ozone. Or le tamis-moléculaire peut adsorber le n-hexane, il faut s'assurer que l'élimination du n-hexane est uniquement due à l'effet de la décharge.

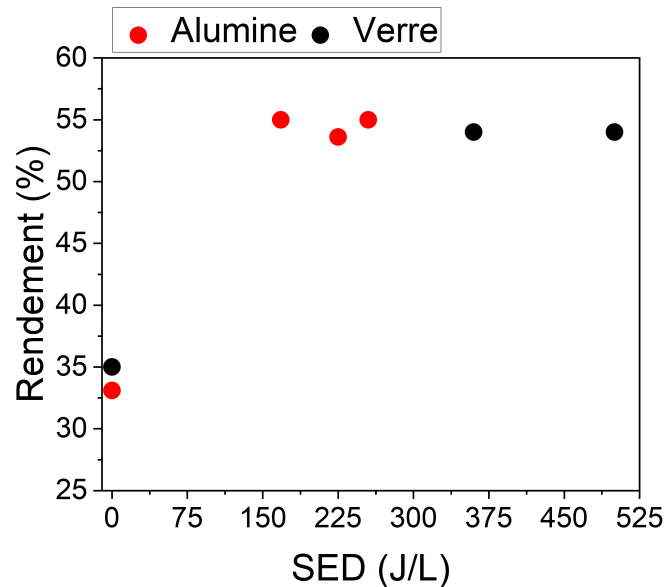


Figure 6.9 – **Rendement d'une membrane PDMS couplée à un réacteur Packed-Bed avec rempli de billes d'alumine (rouge) et de verre (noir) en fonction de la densité d'énergie.**

Les premiers résultats obtenus sont présentés sur la figure 6.9. On présente le rendement de n-hexane avec la membrane PDMS en fonction de la densité d'énergie  $SED$  consommée par le plasma PB, avec les billes d'alumine (points en rouge) et les billes de verre (points noirs) pour un débit de 100 mL/min et une fréquence de 500 Hz. Une pression  $P'$  de 1,3 bar est appliquée au rétentat et une pression  $P''$  de 0,98 bar est appliqué au perméat. Pour un plasma éteint,  $SED = 0$ , le rendement du module est de 35%, c'est le rendement de référence de la membrane. On constate que le rendement du n-hexane augmente significativement lorsque le plasma est mis en marche, et que le n-hexane est décomposé dans le compartiment perméat. En effet, plus l'énergie consommée par le plasma est importante, plus le rendement

est élevé, et atteint une valeur maximale de 55 %. Le rendement maximal est indépendant de l'énergie consommée par le plasma et est identique pour les deux types de billes utilisées.

Dans le procédé mis en oeuvre ici, deux processus sont couplés (séparation et oxydation) et différents régimes de fonctionnement existent : le régime chimique où le plasma est le facteur limitant, et le régime diffusionnel où le processus de séparation devient le processus limitant. Un régime intermédiaire existe aussi pour assurer la transition.

Lorsque le taux de récupération maximal est atteint, le régime de fonctionnement devient diffusionnel et la membrane limite le processus. En effet, on observe que même en augmentant l'énergie déposée dans le plasma, le taux de transport à travers la membrane a atteint son maximum, et le rendement ne peut plus être amélioré.

Dans cette configuration de couplage, on est dans le régime diffusionnel, l'étape de séparation est le processus limitant dans le couplage.

On compare nos résultats, obtenus avec le réacteur plasma Packed-Bed, à des résultats obtenus avec un photo-catalyseur (Quartzel). Le même schéma de couplage est employé (figure 3.26), mais sans tamis-moléculaire, dans les mêmes conditions de travail. La membrane PDMS est utilisée avec deux masses de catalyseur  $m_1 = 420$  mg et  $m_2 = 150$  mg. Les rendements sont tracés en fonction de  $I_{abs}$  l'intensité lumineuse absorbée par le milieu photocatalytique :

$$I_{abs} = I_0 \cdot (1 - e^{-\alpha l}) \quad (6.1)$$

avec  $I_0$  qui représente l'irradiance reçue par le milieu photocatalytique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $\alpha$  le coefficient d'absorption ( $\text{m}^{-1}$ ) et  $l$  l'épaisseur du milieu photocatalytique (m).

Le même effet est observé avec le catalyseur, le rendement du n-hexane augmente significativement lorsque le catalyseur est illuminé et activé. Il ap-

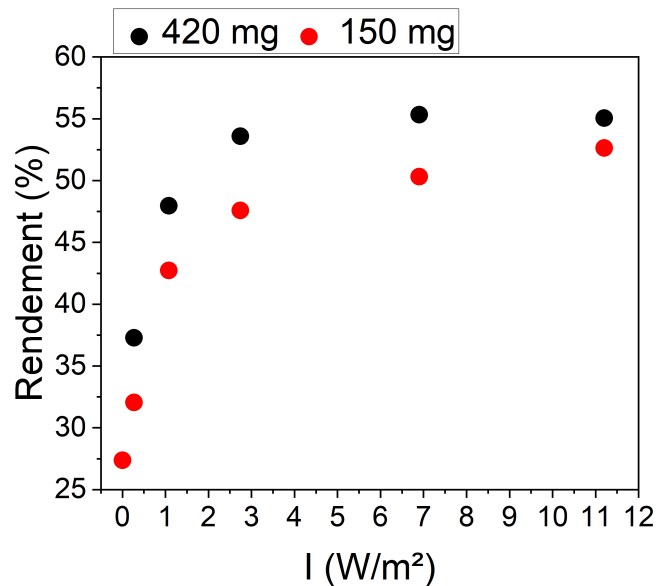


Figure 6.10 – **Rendement d'une membrane PDMS couplée à du  $TiO_2$  avec  $m_1 = 420$  mg (noir) et  $m_2 = 150$  mg (rouge) en fonction de l'intensité du rayonnement UV**

paraît clairement que le taux de récupération du n-hexane augmente significativement lorsque le n-hexane est décomposé dans le compartiment perméat. En effet, plus l'intensité lumineuse absorbée par le catalyseur est élevée, ce qui implique un taux de décomposition élevé, plus le taux d'élimination est élevé. Le taux d'élimination initial du n-hexane, c'est-à-dire sans réaction chimique, est d'environ 27 % et atteint une valeur maximale de 55 %.

Le taux d'élimination atteint une valeur maximale qui est indépendante de  $I_{abs}$  et est identique pour les deux masses de catalyseur étudiées. Dans le procédé mis en œuvre ici, deux processus sont couplés (séparation et photocatalyse) et les résultats indiquent que les trois régimes de fonctionnement se succèdent lorsque  $I_{abs}$  augmente. Tout d'abord, il existe un régime chimique, ce qui signifie que le taux d'élimination du n-hexane est contrôlé par la réaction chimique. Lorsque le taux maximal est atteint, cela signifie que le processus de séparation devient le processus limitant et que le processus de fonctionnement devient diffusionnel. Dans ce mode de couplage on est dans un régime diffusionnel.

La décomposition du n-hexane dans le compartiment du perméat est significativement plus avancée avec la masse de catalyseur  $m_1$  la plus importante.

Le plasma atteint les mêmes taux de récupération que le photocatalyseur, qui est le taux de récupération maximal que nous pouvons atteindre dans nos conditions expérimentales du fait qu'on se trouve dans un régime diffusionnel. Les puissances consommées par les deux procédés sont très proches, de 235 mW pour la photocatalyse, et de 250 mW pour le plasma.

Des rendements similaires ont été obtenus pour des premières études avec le toluène. En employant le même schéma de couplage, on obtient un rendement de 65% pour 10 ppm de toluène, dans les mêmes conditions expérimentales. Dans le cas du toluène, des mesures de sous-produits ont été effectuées, pour estimer l'effet trap qui a lieu avec le plasma. On rappelle que l'effet trap est un phénomène observé en couplage séparation-réaction, qui correspond au piégeage des sous-produits dans le compartiment perméat, grâce à l'oxydation de ces composants et à la présence de la membrane qui les empêche de retourner dans le compartiment rétentat (voir partie 2.3.5). Des mesures de benzène ont été effectuées, et pour un rendement de 60% de toluène, la concentration en benzène retrouvé dans le rétentat est de 0,5 ppb. Dans l'étude sur le couplage plasma catalyse en interne [171], la concentration de benzène dans le rétentat est de l'ordre de 1 ppb.

Le plasma n'a pas besoin d'être régénéré, contrairement au photocatalyseur, ce qui présente un avantage important, et peut aussi traiter des flux de gaz plus importants de plusieurs L/mn. La génération de l'ozone reste le plus grand inconvénient de ce système, mais l'implémentation de différents systèmes de post-traitements de l'ozone est envisagée.



## 7 - Conclusions et perspectives

### 7.1 . Conclusion générale

La qualité de l'air intérieur est dégradée par divers polluants gazeux, en particulier, les composés organiques volatils (COV), largement utilisés comme solvants dans les produits quotidiens tels que les produits de nettoyage, les peintures et les vernis, ou présents dans divers matériaux. L'exposition à ces COV toxiques peut poser des risques pour la santé.

Dans ce travail de thèse, nous avons étudié les plasmas non-thermiques comme une technique efficace pour l'élimination des COV de l'air pollué. Cette technologie est plus avantageuse que certaines techniques de traitement plus classiques, qui présentent des inconvénients, en particulier la saturation du matériau utilisé dans le procédé ou des coûts de fonctionnement importants. Les plasmas de décharge ont la capacité de transformer l'énergie électrique en énergie chimique, pour générer de grandes quantités d'espèces hautement réactives. Dans les mélanges de gaz atmosphériques, ces espèces réactives sont l'oxygène atomique  $O(^3P)$ , le radical hydroxyle HO, et les états excités de l'azote  $N_2^*$ . Elles peuvent réagir avec les COV et les éliminer soit par oxydation soit par dissociation.

La première étude est consacrée à l'élimination de trois composés volatils, le n-hexane  $C_6H_{14}$ , le formaldéhyde  $CH_2O$ , et le dichlorométhane  $CH_2Cl_2$ , en utilisant une DBD. Le n-hexane est la molécule pour laquelle nous présentons une étude paramétrique très développée, nous permettant de cerner les meilleures conditions expérimentales de traitement. La nature des sous-produits générés au cours de ce processus d'élimination est déterminée à l'aide de différentes techniques analytiques. Soulignons aussi l'importance des mesures d'ozone  $O_3$  pour évaluer la réactivité du plasma.

L'étude du n-hexane a d'abord permis de choisir l'alimentation électrique à

utiliser tout au long de la thèse. Les caractéristiques de l'impulsion haute tension appliquée, en particulier le temps de croissance, n'ont pas eu un effet sur l'efficacité du plasma pour traiter la molécule. Nous avons retenu l'alimentation avec le temps de croissance le plus long, nommée  $A_1$ , qui est plus simple à utiliser car elle génère des décharges plus stables.

La dégradation du n-hexane dans le plasma a ensuite été comparée à celle du formaldéhyde et du dichlorométhane. Les effluents moins concentrés ont généralement été traités plus efficacement. Cette amélioration s'explique par le fait qu'un nombre plus important d'espèces réactives est disponible pour les réactions d'élimination pour ces faibles concentrations de COV. Cet effet est très marqué pour le n-hexane et le formaldéhyde, leur efficacité d'élimination passe respectivement de 62% et 100% pour de faibles concentrations (25 ppm) à environ 50% et 80% pour des concentrations plus élevées (100 ppm). Pour le dichlorométhane, les données expérimentales obtenues ne sont pas suffisantes pour observer un effet.

Par ailleurs, le temps de séjour des COV dans le réacteur de plasma n'a pas influencé le processus d'élimination du n-hexane, pour les débits de gaz utilisés, 0,5 L/min et 1 L/min.

Les rendements d'élimination par DBD dans l'air sont plus élevés pour le formaldéhyde, suivi par le n-hexane, suivi par le dichlorométhane. Ceci s'explique par le fait que le formaldéhyde est plus facile à décomposer que les deux autres en raison de sa chaîne carbonée plus courte et de sa plus grande réactivité avec les espèces présentes dans le plasma. Le dichlorométhane est décomposé de manière moins efficace dans l'air synthétique, son efficacité d'élimination est plus élevée dans les mélanges azote-oxygène avec des concentrations d'oxygène plus faibles (2 % et 10 %).

Pour détecter les sous-produits générés par l'élimination du n-hexane dans le plasma, nous avons utilisé plusieurs techniques analytiques et identifié plus de 20 composés à la sortie du réacteur. Les oxydes de carbone, CO et CO<sub>2</sub>, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sont les principaux sous-produits issus des

réactions d'oxydation, tandis que HCN et H<sub>2</sub>, observés en faible quantité, s'expliquent par des réactions de dissociation. La formation de sous-produits indésirables, tout particulièrement le formaldéhyde très toxique, constitue un problème important, en particulier pour des applications de couplage ou de dépollution.

Une deuxième étude est réalisée en utilisant un réacteur Packed-Bed (PB) pour l'élimination du n-hexane. Nous montrons que, d'une part le Packed-Bed est beaucoup plus efficace pour le traitement du n-hexane, et que d'autre part moins de sous-produits sont formés dans ce réacteur. Ceci est un grand avantage du réacteur Packed-Bed car son utilisation devrait permettre de limiter la présence de sous-produits en sortie du réacteur. Par contre un inconvénient important de l'utilisation de ce réacteur a été la nécessité de mettre au point un protocole expérimental très complexe, dans lequel les délais pour le nettoyage du réacteur et la saturation des billes sont très importants.

La dernière partie de ce travail est consacrée au couplage d'une technique de séparation membranaire à un procédé d'oxydation par plasma non-thermique.

L'intérêt de coupler un procédé de séparation à un procédé d'oxydation est d'intensifier le rendement des deux processus. En effet deux phénomènes ont lieu lors d'un couplage séparation suivit d'oxydation dans le perméat : un "pompage chimique" et un "effet trap".

Le "pompage chimique" a lieu quand le flux de COV qui traverse la membrane est oxydé dans le compartiment perméat. Cette destruction fait que le gradient de potentiel chimique est intensifié des deux côtés de la membrane. La force motrice qui contrôle le transport d'espèces à travers cette membrane augmente, ce qui accroît le rendement de celle-ci. L'utilisation d'un gaz de balayage permet d'intensifier ce phénomène.

"L'effet trap" est un phénomène de piégeage des sous-produits issus de l'oxydation dans le compartiment perméat. La membrane va limiter par différence de perméabilité le passage de ces composés dans le rétentat.



L'existence de ces deux phénomènes dans le processus de couplage permet d'obtenir des rendements supérieurs à ceux obtenus en séparation seule. Cela va limiter aussi la formation des sous-produits issus de l'oxydation des COV, qui peuvent être plus toxiques que le COV principal, par exemple, le benzène qui est un sous-produit du toluène, ou le formaldéhyde qui est un sous-produit du n-hexane.

Cette amélioration des rendements du processus grâce au couplage, limite la consommation d'énergie pour ce qui concerne l'oxydation, et ne nécessite pas l'application d'un gradient de pression plus important sur la membrane. Cela permet de limiter le coût de fonctionnement de l'application.

La membrane utilisée pour séparer les molécules de n-hexane de l'effluent gazeux pollué est de type PDMS, elle est disposée dans un module fonctionnant en mode piston-piston à contre-courant. Après séparation, c'est le réacteur Packed-Bed qui permet de traiter le n-hexane.

Le réacteur Packed-Bed est choisi pour le couplage dû à son efficacité énergétique élevée pour le traitement du n-hexane, et la quantité de sous-produits relativement faible lors du traitement du n-hexane.

Le couplage de ces deux techniques est relativement complexe car l'ozone généré par le plasma interfère avec le processus de séparation. Néanmoins, le couplage des deux techniques permet d'augmenter la séparation du n-hexane dans le module membranaire d'environ 35% sans plasma à plus de 50% avec plasma. Ces résultats sont du même ordre que ceux obtenus en couplant le même module membranaire avec la photocatalyse, une technique mieux établie. Néanmoins, la photocatalyse est une technique moins souple que le plasma.

De plus, des essais sur le toluène montrent que la concentration de sous-produits toxique mesurée dans le rétentat (en sortie du réacteur) est très faible, inférieur à 0,5 ppb de benzène.

L'utilisation du réacteur Packed-Bed se révèle avantageuse, elle permet d'obtenir des rendements élevés pour la séparation du n-hexane et du toluène,

par sa grande efficacité pour le traitement des COV. Son utilisation permet aussi de limiter fortement la production de ces sous-produits, ce qui rend le procédé plus sûr.

Ces résultats indiquent que le couplage d'une technique de séparation à une technique d'oxydation telle le plasma froid, est très pertinente, car elle permet d'obtenir de très bons rendements de séparation du n-hexane par la membrane, et un traitement complet du n-hexane et de ces sous-produits, ce qui est aussi observé pour le toluène. De plus c'est une technique à fonctionnement continu, qui n'implique pas de régénération de matériau.

## **7.2 . Perspectives**

Ces travaux méritent d'être poursuivis en particulier en ce qui concerne l'élaboration d'un mécanisme de formation de sous-produits et l'amélioration du processus de couplage d'un module membranaire à un plasma non-thermique pour le traitement des COV.

L'étude cinétique de la dégradation par plasma du n-hexane, nécessiterait une analyse plus approfondie dans l'azote, en particulier pour déterminer les voies de dissociation du n-hexane à partir d'un profil plus complet des sous-produits. Ces données seraient très utiles à l'établissement d'un mécanisme chimique qui pourrait être introduit dans le modèle développé au laboratoire [126].

Un autre aspect qui pourrait être développé est celui concernant les réactions de surface qui peuvent avoir lieu et qui ne sont pas du tout considérées dans ce travail, une telle étude serait néanmoins complexe.

L'utilisation d'un plasma pour le couplage présente certains avantages par rapport aux techniques classiques destructives. Il est très efficace pour le traitement d'une large gamme de concentrations de COV et des débits de gaz élevés qui peuvent atteindre 1 L/min. Même à des débits élevés, les décharges générées avec des alimentations électriques simples sont très stables et efficaces pour le traitement des COV. Le plasma pourrait être un candidat pro-

metteur pour des applications industrielles à des échelles importantes. Concernant le dispositif de couplage, plusieurs aspects restent à approfondir. En premier, la question de l'ozone qui est l'aspect le plus problématique au niveau du couplage. Il existe bien des techniques, comme la catalyse, capables de dégrader l'ozone en sortie du réacteur pour limiter sa présence dans le module membranaire, en particulier dans l'effluent de sortie. Toutefois ces techniques peuvent interférer avec la dégradation des COV à traiter, rendant difficile la détermination de l'efficacité propre du plasma dans le couplage. S'il est impératif d'éliminer l'ozone avant qu'il se retrouve dans le module membranaire, son utilisation pour contribuer au processus d'oxydation à l'extérieur du module membranaire via la formation d'oxygène atomique est une voie intéressante à considérer.

Un second point à améliorer est la configuration du module membranaire, pour intensifier "l'effet trap" et le "pompage chimique", afin d'obtenir des meilleurs rendements et de limiter la formation de sous-produits. Dans le couplage utilisé actuellement, le processus limitant est le transport à travers la membrane dans un régime de fonctionnement diffusionnel.

Plusieurs facteurs peuvent être améliorés le fonctionnement du système. Par exemple l'augmentation de la surface de membrane utilisée permettrait à une quantité plus importante de composés de la traverser. Une alternative pourrait être la disposition en parallèle de deux membranes de surfaces plus petites dans un module membranaire. De plus, une augmentation du flux du gaz de balayage dans le compartiment perméat, entraîne une augmentation du taux de passage à travers cette membrane. Finalement si on diminue l'épaisseur de la membrane, sa perméabilité va augmenter. Néanmoins cela nécessite un compromis, car sa capacité à piéger les polluants dans le perméat diminue. Il est donc nécessaire de trouver les conditions optimales qui permettent d'obtenir les meilleurs résultats de pompage chimique et de piégeage.

Un autre aspect à prendre en compte au niveau de l'application industrielle de

ce procédé est la composition du gaz. En effet certains COV comme le dichlorométhane sont peu dégradés dans l'air. Certaines études [258] ont montré que l'addition d'un hydrocarbure avec une double liaison C=C, comme le  $C_3H_6$  ou le  $C_2H_4$ , permet d'améliorer significativement l'élimination du dichlorométhane dans des mélanges d'air synthétique (20%  $O_2$ ). Ainsi dans un contexte de couplage dans l'air, ce qui correspond généralement aux applications de dépollution, il sera plus efficace de travailler avec des mélanges de dichlorométhane et d'alcènes, pour obtenir des taux d'élimination importants.



## Bibliographie

- [1] M. Roser. Data Review : How many people die from air pollution? In : *Our World in Data* (2021). <https://ourworldindata.org/data-review-air-pollution-deaths>.
- [2] Guillaume Boulanger et al. Socio-economic costs of indoor air pollution : A tentative estimation for some pollutants of health interest in France. In : *Environment International* **104** (2017), p. 14-24.
- [3] W. Hofhuis, J. C. De Jongste et P. Merkus. Adverse health effects of prenatal and postnatal tobacco smoke exposure on children. In : *Archives of disease in childhood* **88**.12 (2003), p. 1086-1090.
- [4] D. G. Yanbaeva et al. Systemic effects of smoking. In : *Chest* **131**.5 (2007), p. 1557-1566.
- [5] B. T. Mossman et J. B. L. Gee. Asbestos-related diseases. In : *New England Journal of Medicine* **320**.26 (1989), p. 1721-1730.
- [6] I. J. Selikoff, D. H. K. Lee et al. Asbestos and disease. Academic Press, Inc. 111 Fifth Avenue, New York, New York 10003, USA, 1978.
- [7] N. A. Janssen et al. Black carbon as an additional indicator of the adverse health effects of airborne particles compared with PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub>. In : *Environmental health perspectives* **119**.12 (2011), p. 1691-1699.
- [8] J. M. Samet. Radon and lung cancer. In : *JNCI : Journal of the National Cancer Institute* **81**.10 (1989), p. 745-758.
- [9] World Health Organization. Occupational and Environmental Health Team. Guidelines for air quality. 2000.
- [10] ADEME. Les composés organiques volatils : réduction des émissions de COV dans l'industrie. fre. Technique et ingénierie Série Environnement. Paris : Dunod, 2013.
- [11] D. Grange, S. Host et I. Grémy. Les composés organiques volatils (COV) : Etat des lieux. 2007.
- [12] A. Cicoella. Volatile Organic Compounds (VOC) : definition, classification and properties. In : *Revue des maladies respiratoires* **25**.2 (2008), p. 155-163.

- [13] T. Salthammer. Very volatile organic compounds : an understudied class of indoor air pollutants. In : *Indoor air* **26.1** (2016), p. 25-38.
- [14] Directive n° 2010/75/UE du 24/11/10 relative aux émissions industrielles (prévention et réduction intégrées de la pollution). 2010.
- [15] E. David et V. Niculescu. Volatile Organic Compounds (VOCs) as Environmental Pollutants : Occurrence and Mitigation Using Nanomaterials. In : *International Journal of Environmental Research and Public Health* **18.24** (2021), p. 13147.
- [16] A. Schieweck. Very volatile organic compounds (VVOC) as emissions from wooden materials and in indoor air of new prefabricated wooden houses. In : *Building and Environment* **190** (2021), p. 107537.
- [17] H. Insam et M. S. Seewald. Volatile organic compounds (VOCs) in soils. In : *Biology and fertility of soils* **46** (2010), p. 199-213.
- [18] J. Kesselmeier et M. Staudt. Biogenic volatile organic compounds (VOC) : an overview on emission, physiology and ecology. In : *Journal of atmospheric chemistry* **33** (1999), p. 23-88.
- [19] S. Werner, A. Polle et N. Brinkmann. Belowground communication : impacts of volatile organic compounds (VOCs) from soil fungi on other soil-inhabiting organisms. In : *Applied microbiology and biotechnology* **100** (2016), p. 8651-8665.
- [20] G. A. Strobel. Bioprospecting—fuels from fungi. In : *Biotechnology letters* **37** (2015), p. 973-982.
- [21] P. D. Stahl et T. B. Parkin. Microbial production of volatile organic compounds in soil microcosms. In : *Soil Science Society of America Journal* **60.3** (1996), p. 821-828.
- [22] J. W. Leff et N. Fierer. Volatile organic compound (VOC) emissions from soil and litter samples. In : *Soil Biology and Biochemistry* **40.7** (2008), p. 1629-1636.
- [23] G. A. Novak et T. H. Bertram. Reactive VOC production from photochemical and heterogeneous reactions occurring at the air-ocean interface. In : *Accounts of Chemical Research* **53.5** (2020), p. 1014-1023.
- [24] M. Brüggemann, N. Hayeck et C. George. Interfacial photochemistry at the ocean surface is a global source of organic vapors and aerosols. In : *Nature communications* **9.1** (2018), p. 2101.

- [25] B. Li et al. A comprehensive review on anthropogenic volatile organic compounds (VOCs) emission estimates in China : Comparison and outlook. In : *Environment International* **156** (2021), p. 106710.
- [26] H. Guo et al. C1–C8 volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong : overview of atmospheric processing and source apportionment. In : *Atmospheric Environment* **41.7** (2007), p. 1456-1472.
- [27] L. Møhlhave et al. Total volatile organic compounds (TVOC) in indoor air quality investigations. In : *Indoor Air* **7.4** (1997), p. 225-240.
- [28] Von Schneidemesser et al. Global comparison of VOC and CO observations in urban areas. In : *Atmospheric Environment* **44.39** (2010), p. 5053-5064.
- [29] R. Colvile et al. The transport sector as a source of air pollution. In : *Atmospheric environment* **35.9** (2001), p. 1537-1565.
- [30] P. Hobbs et al. Emissions of volatile organic compounds originating from UK livestock agriculture. In : *Journal of the Science of Food and Agriculture* **84.11** (2004), p. 1414-1420.
- [31] S. Trabue et al. Speciation of volatile organic compounds from poultry production. In : *Atmospheric environment* **44.29** (2010), p. 3538-3546.
- [32] P. Cui, G. Schito et Q. Cui. VOC emissions from asphalt pavement and health risks to construction workers. In : *Journal of Cleaner Production* **244** (2020), p. 118757.
- [33] C. Zhou et al. Combined effects of temperature and humidity on indoor VOCs pollution : Intercity comparison. In : *Building and Environment* **121** (2017), p. 26-34.
- [34] B. Yuan et al. Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China. In : *Atmospheric Environment* **44.15** (2010), p. 1919-1926.
- [35] E. Cetin, M. Odabasi et R. Seyfioglu. Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery. In : *Science of The Total Environment* **312.1** (2003), p. 103-112.
- [36] A. Kountouriotis, P. G. Aleiferis et A. G. Charalambides. Numerical investigation of VOC levels in the area of petrol stations. In : *Science of the total environment* **470** (2014), p. 1205-1224.



- [37] A. Kansal. Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere : A review. In : *Journal of hazardous materials* **166.1** (2009), p. 17-26.
- [38] Bilan de la qualité de l'air extérieur en France en 2021. In : *Ministère de la Transition Ecologique et de la cohésion des territoires* (2022).
- [39] Z. Mo, S. Lu et M. Shao. Volatile organic compound (VOC) emissions and health risk assessment in paint and coatings industry in the Yangtze River Delta, China. In : *Environmental Pollution* **269** (2021), p. 115740.
- [40] B. R. Kim. VOC emissions from automotive painting and their control : A review. In : *Environmental engineering research* **16.1** (2011), p. 1-9.
- [41] L. Zhong, S. Batterman et C. W. Milando. VOC sources and exposures in nail salons : a pilot study in Michigan, USA. In : *International archives of occupational and environmental health* **92** (2019), p. 141-153.
- [42] T. Heaton et al. Laboratory estimation of occupational exposures to volatile organic compounds during nail polish application. In : *Workplace Health & Safety* **67.6** (2019), p. 288-293.
- [43] C. Aydemir et S. A. özsoy. Environmental impact of printing inks and printing process. In : *Journal of Graphic Engineering & Design* **11.2** (2020).
- [44] T. Robert. "Green ink in all colors"—Printing ink from renewable resources. In : *Progress in Organic Coatings* **78** (2015), p. 287-292.
- [45] M. łebkowska, M. Załęska-radziwiłł et A. Tabernacka. Adhesives based on formaldehyde—environmental problems. In : *BioTechnologia* **98.1** (2017).
- [46] C. Wang et al. Source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in aircraft cabins. In : *Building and environment* **81** (2014), p. 1-6.
- [47] Z. Finewax et al. Quantification and source characterization of volatile organic compounds from exercising and application of chlorine-based cleaning products in a university athletic center. In : *Indoor air* **31.5** (2021), p. 1323-1339.
- [48] L. Stabile et al. Ultrafine particle emission from floor cleaning products. In : *Indoor air* **31.1** (2021), p. 63-73.

- [49] B. C. Singer et al. Indoor secondary pollutants from cleaning product and air freshener use in the presence of ozone. In : *Atmospheric Environment* **40**.35 (2006), p. 6696-6710.
- [50] H. Shin, T. E. Mckone et D. H. Bennett. Volatilization of low vapor pressure-volatile organic compounds (LVP-VOCs) during three cleaning products-associated activities : Potential contributions to ozone formation. In : *Chemosphere* **153** (2016), p. 130-137.
- [51] C. Solal et al. VOCs and formaldehyde emissions from cleaning products and air fresheners. In : *11. International Conference on Indoor Air Quality and Climate (Indoor Air 2008)*. 2008, Paper-ID.
- [52] A. Bello et al. Characterization of occupational exposures to cleaning products used for common cleaning tasks-a pilot study of hospital cleaners. In : *Environmental Health* **8**.1 (2009), p. 1-11.
- [53] Y. Xu et al. Determination of 15 volatile organic compound residues in cosmetics by headspace gas chromatography. In : *Se pu= Chinese Journal of Chromatography* **28**.1 (2010), p. 73-77.
- [54] N. Mericam-Bourdet. « Recherche d'optimisation énergétique d'un réacteur plasma froid de traitement d'effluents gazeux chargés en composés organiques volatils à pression atmosphérique. » Theses. Supélec, 2012.
- [55] O. Koeta. « Élimination des polluants par plasmas froids et association à la catalyse : acétaldéhyde et phénol ». Theses. Paris 11, 2015.
- [56] A. Kalogridis. « Caractérisation des composés organiques volatils en région méditerranéenne ». Theses. Université Paris Sud - Paris XI, 2014.
- [57] Nicolas Bertrand et Frederic Clerc. Panorama des expositions professionnelles à des composés organiques volatils entre 2003 et 2010. In : *Hygiene et Securite du Travail* **4**.225 (2011), p. 31-44.
- [58] I. Tiseo. Annual volatile organic compounds (VOC) emissions in the United States from 1970 to 2022. <https://www.statista.com/statistics/501310/volume-of-volatile-organic-compounds-emissions-us/>. Accessed : 24/09/2023. Juin 2023.
- [59] N. K. Jørgensen et K. Cohr. n-Hexane and its toxicologic effects : A review. In : *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health* **7**.3 (1981), p. 157-168.

- [60] D. Couri et M. Milks. Toxicity and Metabolism of the Neurotoxic Hexacarbons n-Hexane, 2-Hexanone, and 2,5-Hexanedione. In : *Annual Review of Pharmacology and Toxicology* **22.1** (1982), p. 145-166.
- [61] K. Kim, S. A. Jahan et J. Lee. Exposure to formaldehyde and its potential human health hazards. In : *Journal of Environmental Science and Health, Part C* **29.4** (2011), p. 277-299.
- [62] M. H. Garrett et al. Increased risk of allergy in children due to formaldehyde exposure in homes. In : *Allergy* **54.4** (1999), p. 330-337.
- [63] A. C. De Groot et al. Formaldehyde-releasers: relationship to formaldehyde contact allergy. Contact allergy to formaldehyde and inventory of formaldehyde-releasers. In : *Contact Dermatitis* **61.2** (2009), p. 63-85.
- [64] N. Latorre, J.F. Silvestre et A.F. Monteagudo. Allergic Contact Dermatitis Caused by Formaldehyde and Formaldehyde Releasers. In : *Actas Dermo-Sifiliográficas (English Edition)* **102.2** (2011), p. 86-97.
- [65] X. Tang et al. Formaldehyde in China : production, consumption, exposure levels, and health effects. In : *Environment international* **35.8** (2009), p. 1210-1224.
- [66] J. H. Arts, M. A. Rennen et C. De Heer. Inhaled formaldehyde : evaluation of sensory irritation in relation to carcinogenicity. In : *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **44.2** (2006), p. 144-160.
- [67] M. Krzyzanowski, J. J. Quackenboss et M. D. Lebowitz. Chronic respiratory effects of indoor formaldehyde exposure. In : *Environmental research* **52.2** (1990), p. 117-125.
- [68] G. Mcgwin jr, J. Lienert et J. I. Kennedy jr. Formaldehyde exposure and asthma in children : a systematic review. In : *Environmental health perspectives* **118.3** (2010), p. 313-317.
- [69] L. Zhang et al. Formaldehyde exposure and leukemia : a new meta-analysis and potential mechanisms. In : *Mutation Research/Reviews in Mutation Research* **681.2-3** (2009), p. 150-168.
- [70] P. Hoffmann. « Etude de deux procédés innovants pour le traitement d'effluents gazeux industriels faiblement pollués par des Composés Organiques Volatils ». Theses. Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2007.
- [71] J. W. Van Groenestijn et P. G. Hesselink. Biotechniques for air pollution control. In : *Biodegradation* **4** (1993), p. 283-301.

- [72] G. Leson et A. M. Winer. Biofiltration : An Innovative Air Pollution Control Technology For VOC Emissions. In : *Journal of the Air & Waste Management Association* **41.8** (1991), p. 1045-1054.
- [73] Y. Cheng et al. Challenges and solutions for biofiltration of hydrophobic volatile organic compounds. In : *Biotechnology Advances* **34.6** (2016), p. 1091-1102.
- [74] L. Malhautier et al. Biofiltration of volatile organic compounds. In : *Applied microbiology and biotechnology* **68** (2005), p. 16-22.
- [75] T. P. Kumar, M. Rahul et B. Chandrajit. Biofiltration of volatile organic compounds (VOCs) : an overview. In : *Res J Chem Sci* **2231** (2011), p. 606X.
- [76] S. Detchanamurthy et P. A. Gostomski. Biofiltration for treating VOCs : an overview. In : *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **11** (2012), p. 231-241.
- [77] M. Delhoménie et M. Heitz. Biofiltration of air : a review. In : *Critical reviews in biotechnology* **25.1-2** (2005), p. 53-72.
- [78] F. I. Khan et A. K. Ghoshal. Removal of Volatile Organic Compounds from polluted air. In : *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **13.6** (2000), p. 527-545.
- [79] D. A. Lewandowski. Design of thermal oxidation systems for volatile organic compounds. CRC Press, 2017.
- [80] Y. Guo et al. Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: a critical review. In : *Applied Catalysis B : Environmental* **281** (2021), p. 119447.
- [81] W. Chen, J. Zhang et Z.B. Zhang. Performance of Air Cleaners for Removing Multi-Volatile Organic Compounds in Indoor Air. In : *ASHRAE Transactions* **111** (jan. 2005), p. 1101-1114.
- [82] A. Luengas et al. A Review of Indoor Air Treatment Technologies. In : *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* **14** (sept. 2015).
- [83] X. Li et al. Adsorption materials for volatile organic compounds (VOCs) and the key factors for VOCs adsorption process: A review. In : *Separation and Purification Technology* **235** (2020), p. 116213.
- [84] D. A. Frank-Kamenezki. Plasma-der vierte Aggregatzustand. Progress, 1963.
- [85] P. Savoini. Plasmas : from space to laboratory. 'Introduction to plasma physics' course; M2 Plasmas : de l'Espace au Laboratoire. Cours 'Introduction a la physique des plasmas'. Juill. 2011.

- [86] I. Langmuir. Oscillations in ionized gases. In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* **14.8** (1928), p. 627-637.
- [87] W. M. Stacey. Fusion plasma physics. John Wiley & Sons, 2012.
- [88] A. Bogaerts et al. Gas discharge plasmas and their applications. In : *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* **57.4** (2002), p. 609-658.
- [89] F. Paschen. Ueber die zum funkenübergang in luft : wasserstoff und kohlendioxid bei verschiedenen drucken erforderliche potentialdifferenz... JA Barth, 1889.
- [90] M.A. Lieberman et A.J. Lichtenberg. Frontmatter. John Wiley & Sons, Ltd, 2005, p. i-xxxv.
- [91] D. Xiao et D. Xiao. Fundamental theory of townsend discharge. In : *Gas Discharge and Gas Insulation* (2016), p. 47-88.
- [92] John M Meek et John Drummond Craggs. Electrical breakdown of gases. John Wiley et Sons, Ltd., New York, NY, 1978.
- [93] S. Nijdam, J. Teunissen et U. Ebert. The physics of streamer discharge phenomena. In : *Plasma Sources Science and Technology* **29.10** (oct. 2020), p. 103001.
- [94] S. Nijdam. « Experimental investigations on the physics of streamers ». English. Theses. Applied Physics et Science Education, 2011.
- [95] S. Nijdam et al. An introduction to nonequilibrium plasmas at atmospheric pressure. In : *Plasma chemistry and catalysis in gases and liquids* (2012), p. 1-44.
- [96] H. Kim. Nonthermal plasma processing for air-pollution control : a historical review, current issues, and future prospects. In : *Plasma Processes and Polymers* **1.2** (2004), p. 91-110.
- [97] V. Palma et al. A Review about the Recent Advances in Selected NonThermal Plasma Assisted Solid-Gas Phase Chemical Processes. In : *Nanomaterials* **10** (août 2020).
- [98] S. Li et al. The application of dielectric barrier discharge non-thermal plasma in VOCs abatement : A review. In : *Chemical Engineering Journal* **388** (2020), p. 124275.
- [99] S. K. Veerapandian et al. Abatement of VOCs using packed bed non-thermal plasma reactors : A review. In : *Catalysts* **7.4** (2017), p. 113.

- [100] K. Takaki, K. Urashima et J.S. Chang. Ferro-electric pellet shape effect on  $C_2F_6$  removal by a packed-bed-type non-thermal plasma reactor. In : *IEEE Transactions on Plasma Science* **32.6** (2004), p. 2175-2183.
- [101] T. Oda, T. Takahashi et K. Yamaji. Nonthermal plasma processing for dilute VOCs decomposition. In : *IEEE Transactions on Industry Applications* **38.3** (2002), p. 873-878.
- [102] M. Capitelli et al. Energetic and Spectroscopic Parameters of Atmospheric Species. In : *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2000, p. 85-93.
- [103] W. Faider. « Traitement de l'acétaldéhyde par décharges électriques impulsionnelles dans les mélanges de gaz atmosphériques : cinétique et efficacité énergétique ». Theses. Paris 11, 2013.
- [104] L. Magne et al. Production and reactivity of the hydroxyl radical in homogeneous high pressure plasmas of atmospheric gases containing traces of light olefins. In : *Journal of Physics D : Applied Physics* **40.10** (2007), p. 3112.
- [105] B. M. Penetrante et al. Identification of mechanisms for decomposition of air pollutants by non-thermal plasma processing. In : *Plasma Sources Science and Technology* **6.3** (août 1997), p. 251.
- [106] J. Jarrige. « Etude expérimentale des décharges électriques impulsionnelles nanoseconde à pression atmosphérique. Application au traitement des effluents gazeux et à la décontamination de surface ». Theses. Université de Rouen, 2008.
- [107] W. Siemens. Ueber die elektrostatische Induction und die Verzögerung des Stroms in Flaschendrahten. In : *Annalen der Physik* **178.9** (1857), p. 66-122.
- [108] K. Buss. Der Stufendurchschlag. In : *Archiv für Elektrotechnik* **26.4** (1932), p. 266-272.
- [109] T. C. Manley. The Electric Characteristics of the Ozonator Discharge. In : *Transactions of The Electrochemical Society* **84.1** (oct. 1943), p. 83.
- [110] P. Peng et al. A review on the non-thermal plasma-assisted ammonia synthesis technologies. In : *Journal of cleaner production* **177** (2018), p. 597-609.

- [111] P. Murugesan, J. Moses, C. Anandharamakrishnan et al. Water decontamination using non-thermal plasma : Concepts, applications, and prospects. In : *Journal of Environmental Chemical Engineering* **8.5** (2020), p. 104377.
- [112] B. S. Tucker et al. Nonthermal plasma processing for nanostructured biomaterials and tissue engineering scaffolds : A mini review. In : *Current Opinion in Biomedical Engineering* **17** (2021), p. 100259.
- [113] S. K. Sonawane et S. Patil. Non-thermal plasma : An advanced technology for food industry. In : *Food Science and Technology International* **26.8** (2020), p. 727-740.
- [114] D. Widyaningrum, C. Sebastian et K. T. Pirdo. Application of non-thermal plasma for milk sterilization : a review. In : *IOP Conference series : earth and environmental science*. T. 794. 1. IOP Publishing. 2021, p. 012146.
- [115] H. Tanaka et M. Hori. Medical applications of non-thermal atmospheric pressure plasma. In : *Journal of Clinical Biochemistry and Nutrition* **60.1** (2017), p. 29-32.
- [116] T. T. Gupta et H. Ayan. Application of non-thermal plasma on biofilm : A review. In : *Applied Sciences* **9.17** (2019), p. 3548.
- [117] I. Assadi et al. Review on inactivation of airborne viruses using non-thermal plasma technologies : From MS2 to coronavirus. In : *Environmental Science and Pollution Research* (2022), p. 1-13.
- [118] B. šerá et al. Effects of non-thermal plasma treatment on seed germination and early growth of leguminous plants—A review. In : *Plants* **10.8** (2021), p. 1616.
- [119] E. J. Clothiaux, J. A. Koropchak et R. R. Moore. Decomposition of an organophosphorus material in a silent electrical discharge. In : *Plasma chemistry and plasma processing* **4** (1984), p. 15-20.
- [120] M. E. Fraser et R. S. Sheinson. Electric discharge-induced oxidation of hydrogen cyanide. In : *Plasma chemistry and plasma processing* **6** (1986), p. 27-38.
- [121] Y. Zhang et al. Plasma methane conversion in the presence of carbon dioxide using dielectric-barrier discharges. In : *Fuel Processing Technology* **83.1-3** (2003), p. 101-109.
- [122] N. Blin-Simiand et al. Plasma reactivity and plasma-surface interactions during treatment of toluene by a dielectric barrier discharge. In : *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **28** (2008), p. 429-466.

- [123] S. Pasquiers et al. Real-time analysis of toluene removal in dry air by a dielectric barrier discharge using proton transfer reaction mass spectrometry. In : *Journal of Physics D : Applied Physics* **51.42** (2018), p. 425201.
- [124] M. Heninger et al. Real time analysis of toluene degradation in a dielectric barrier discharge plasma. In : *68th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics*. 2020.
- [125] N. Blin-Simiand et al. Removal of formaldehyde in nitrogen and in dry air by a DBD : importance of temperature and role of nitrogen metastable states. In : *Journal of Physics D : Applied Physics* **42.12** (mai 2009), p. 122003.
- [126] N. Blin-Simiand, S. Pasquiers et L. Magne. Removal of formaldehyde by a pulsed dielectric barrier discharge in dry air in the 20 °C to 300 °C temperature range. In : *Journal of Physics D : Applied Physics* **49.19** (avr. 2016), p. 195202.
- [127] Z. Jia et al. Plasma catalysis application of gold nanoparticles for acetaldehyde decomposition. In : *Chemical Engineering Journal* **347** (2018), p. 913-922.
- [128] O. Koeta et al. Decomposition of acetaldehyde in atmospheric pressure filamentary nitrogen plasma. In : *Plasma chemistry and plasma processing* **32** (2012), p. 991-1023.
- [129] N. Moreau et al. Propane dissociation in a non-thermal high-pressure nitrogen plasma. In : *Journal of Physics D : Applied Physics* **43.28** (2010), p. 285201.
- [130] M. F. Mustafa et al. Volatile organic compounds (VOCs) removal in non-thermal plasma double dielectric barrier discharge reactor. In : *Journal of hazardous materials* **347** (2018), p. 317-324.
- [131] O. Karatum et M. A. Deshusses. A comparative study of dilute VOCs treatment in a non-thermal plasma reactor. In : *Chemical Engineering Journal* **294** (2016), p. 308-315.
- [132] U. H. Dahiru et al. Oxidative removal of hexane from the gas stream by dielectric barrier discharge reactor and effect of gas environment. In : *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* **178** (2022), p. 109035.
- [133] Y. Son et al. Decomposition of n-hexane using a dielectric barrier discharge plasma. In : *Environmental Technology* **42.13** (2021), p. 2067-2076.



- [134] D. Wang et T. Namihira. Nanosecond pulsed streamer discharges : II. Physics, discharge characterization and plasma processing. In : *Plasma Sources Science and Technology* **29.2** (2020), p. 023001.
- [135] E. Marotta et al. Pulsed vs DC Corona Processing of Hydrocarbons in Air : Efficiency, Products, Intermediates and Mechanistic Proposals. In : *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology* **1.01** (2007), p. 39-45.
- [136] R. W. Baker. Membrane Technology and Applications, Second Edition. 2004.
- [137] S. Loeb. The Loeb-Sourirajan membrane : How it came about. In : (1981).
- [138] M. Bloom et O. G. Mouritsen. The evolution of membranes. In : *Canadian journal of chemistry* **66.4** (1988), p. 706-712.
- [139] H. Strathmann. Membrane separation processes. In : *Journal of Membrane Science* **9.1** (1981), p. 121-189.
- [140] M. Mulder. Transport in Membranes. In : *Basic Principles of Membrane Technology*. Dordrecht : Springer Netherlands, 1996, p. 210-279.
- [141] A. F. Ismail et al. Understanding the solution-diffusion mechanism in gas separation membrane for engineering students. Jan. 2005.
- [142] E. Favre. Polymeric Membranes for Gas Separation. In : t. 2. Déc. 2010, p. 155-212.
- [143] J. G. Wijmans et R. W. Baker. The solution-diffusion model : a review. In : *Journal of Membrane Science* **107.1** (1995), p. 1-21.
- [144] J. G. Wijmans et R. W. Baker. The solution-diffusion model : a unified approach to membrane permeation. In : *Materials science of membranes for gas and vapor separation* **1** (2006), p. 159-189.
- [145] A. R. Kamble, C. M. Patel et Z. Murthy. A review on the recent advances in mixed matrix membranes for gas separation processes. In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **145** (2021), p. 111062.
- [146] W. J. Koros et G. Fleming. Membrane-based gas separation. In : *Journal of membrane science* **83.1** (1993), p. 1-80.
- [147] H. B. Park et al. Maximizing the right stuff : The trade-off between membrane permeability and selectivity. In : *Science* **356.6343** (juin 2017).

- [148] C. Loudon et K. McCulloh. Application of the Hagen—Poiseuille equation to fluid feeding through short tubes. In : *Annals of the Entomological Society of America* **92.1** (1999), p. 153-158.
- [149] A. Basu et al. A Review of Separation of Gases Using Membrane Systems. In : *Petroleum Science and Technology - PET SCI TECHNOL* **22** (jan. 2004), p. 1343-1368.
- [150] S. Hwang. Fundamentals of membrane transport. In : *Korean Journal of Chemical Engineering* **28** (jan. 2011), p. 1-15.
- [151] Y. Liu et al. A Review on the Morphology and Material Properties of the Gas Separation Membrane : Molecular Simulation. In : *Membranes* **12.12** (2022).
- [152] R. S. K. Valappil, N. Ghasem et M. Al-Marzouqi. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology : A comprehensive review. In : *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **98** (2021), p. 103-129.
- [153] A. F. Ismail, K. C. Khulbe et T. Matsuura. Application of Gas Separation Membranes. In : *Gas Separation Membranes : Polymeric and Inorganic*. Cham : Springer International Publishing, 2015, p. 241-287.
- [154] P. Bernardo, E. Drioli et G. Golemme. Membrane gas separation : a review/state of the art. In : *Industrial & engineering chemistry research* **48.10** (2009), p. 4638-4663.
- [155] L. M. Robeson. Polymer membranes for gas separation. In : *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **4.6** (1999), p. 549-552.
- [156] Y. Huang, T. C. Merkel et R. W. Baker. Pressure ratio and its impact on membrane gas separation processes. In : *Journal of membrane science* **463** (2014), p. 33-40.
- [157] S. Bowen et al. Relation between permeate pressure and operational parameters in VOC/nitrogen separation by a PDMS composite membrane. In : *Separation and Purification Technology* **280** (2022), p. 119974.
- [158] P. Pal. Membrane-based technologies for environmental pollution control. Butterworth-Heinemann, 2020.
- [159] M. S. Suleman, K. Lau et Y. Yeong. Characterization and performance evaluation of PDMS/PSF membrane for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation under the effect of swelling. In : *Procedia engineering* **148** (2016), p. 176-183.

- [160] F. Gerardin et al. A photodriven energy efficient membrane process for trace VOC removal from air : First step to a smart approach. In : *Chemical Engineering Journal* **419** (2021), p. 129566.
- [161] S. Saedi et al. The effect of polyurethane on the structure and performance of PES membrane for separation of carbon dioxide from methane. In : *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **20.4** (2014), p. 1916-1929.
- [162] S. S. Madaeni, M. M. S. Badieh et V. Vatanpour. Effect of coating method on gas separation by PDMS/PES membrane. In : *Polymer Engineering & Science* **53.9** (2013), p. 1878-1885.
- [163] A. A. Shamsabadi, A. Kargari et M. B. Babaheidari. Preparation, characterization and gas permeation properties of PDMS/PEI composite asymmetric membrane for effective separation of hydrogen from H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> mixed gas. In : *International journal of hydrogen energy* **39.3** (2014), p. 1410-1419.
- [164] M. Pakizeh et al. Modification of PSf membrane nanostructure using different fabrication parameters and investigation of the CO<sub>2</sub> separation properties of PDMS-coated PSf composite membranes. In : *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **30** (2013), p. 345-354.
- [165] A. Rozicka et al. Apparent and intrinsic properties of commercial PDMS based membranes in pervaporative removal of acetone, butanol and ethanol from binary aqueous mixtures. In : *Journal of Membrane Science* **453** (2014), p. 108-118.
- [166] L. Gales, A. Mendes et C. Costa. Removal of acetone, ethyl acetate and ethanol vapors from air using a hollow fiber PDMS membrane module. In : *Journal of Membrane Science* **197.1-2** (2002), p. 211-222.
- [167] S. S. Shahrabi et al. Pervaporative performance of a PDMS/blended PES composite membrane for removal of toluene from water. In : *Desalination* **287** (2012), p. 281-289.
- [168] C. Yeom, H. Kim et J. Rhim. Removal of trace VOCs from water through PDMS membranes and analysis of their permeation behaviors. In : *Journal of applied polymer science* **73.4** (1999), p. 601-611.
- [169] F. Peng et al. Removing benzene from aqueous solution using CMS-filled PDMS pervaporation membranes. In : *Separation and purification technology* **48.3** (2006), p. 229-234.

- [170] Weihua Qing et al. Polymeric catalytically active membranes for reaction-separation coupling : A review. In : *Journal of Membrane Science* **583** (2019), p. 118-138.
- [171] F. Gerardin, J. Simard et E. Favre. Experimental Proof of a Transformation Product Trap Effect with a Membrane Photocatalytic Process for VOC Removal. In : *Membranes* **12** (sept. 2022), p. 900.
- [172] G. Winands et al. Analysis of streamer properties in air as function of pulse and reactor parameters by ICCD photography. In : *Journal of Physics D : Applied Physics* **41.23** (2008), p. 234001.
- [173] T. Clevis, S. Nijdam et U. Ebert. Inception and propagation of positive streamers in high-purity nitrogen : effects of the voltage rise rate. In : *Journal of Physics D : Applied Physics* **46.4** (2012), p. 045202.
- [174] C. Douat. « Etude d'un micro-jet de plasma à pression atmosphérique ». Theses. Université Paris Sud - Paris XI, 2014.
- [175] W. Lindinger, A. Hansel et A. Jordan. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research. In : *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **173.3** (1998), p. 191-241.
- [176] M. Heninger et al. Gas analysis by electron ionization combined with chemical ionization in a compact FTICR mass spectrometer. In : *Analytical chemistry* **90.12** (2018), p. 7517-7525.
- [177] S. Thomas et al. Direct and real-time analysis in a plasma reactor using a compact FT-ICR MS : degradation of acetone in nitrogen and byproduct formation. In : *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **31.7** (2020), p. 1579-1586.
- [178] E. N. Nikolaev, Y. I. Kostyukevich et G. N. Vladimirov. Fourier transform ion cyclotron resonance (FT ICR) mass spectrometry : Theory and simulations. In : *Mass spectrometry reviews* **35.2** (2016), p. 219-258.
- [179] M. Scigelova et al. Fourier transform mass spectrometry. In : *Molecular & Cellular Proteomics* **10.7** (2011).
- [180] I. J. Amster. Fourier Transform Mass Spectrometry. In : *Journal of Mass Spectrometry* **31.12** (1996), p. 1325-1337.

- [181] S. Thomas. « La fragmentation moléculaire : modèle statistique et réduction par plasma de l'acétone avec identification en ligne des produits ». Thèse de doct. Université Paris-Saclay (ComUE), 2018.
- [182] A. G. Marshall et F. R. Verdun. *Fourier transforms in NMR, optical, and mass spectrometry : a user's handbook*. Elsevier, 2016.
- [183] P. španěl et D. Smith. Selected ion flow tube studies of the reactions of  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}^+$ , and  $\text{O}_2^+$  with several aromatic and aliphatic hydrocarbons. In : *International Journal of Mass Spectrometry* **181**.1-3 (1998), p. 1-10.
- [184] H. Latappy et al. Protonated 1, 4-difluorobenzene  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}_2^+$  : A promising precursor for proton-transfer chemical ionization. In : *International Journal of Mass Spectrometry* **405** (2016), p. 13-23.
- [185] C. Dehon et al. Chemical ionization using  $\text{CF}_3^+$  : Efficient detection of small alkanes and fluorocarbons. In : *International Journal of Mass Spectrometry* **299**.2-3 (2011), p. 113-119.
- [186] C. Le vot et al. Oxygen Anion ( $\text{O}^-$ ) and Hydroxide Anion ( $\text{HO}^-$ ) Reactivity with a Series of old and new Refrigerants. In : *Journal of Mass Spectrometry* **53**.4 (2018), p. 336-352.
- [187] Alex. G. Harrison. *Chemical Ionization Mass Spectrometry*. 2nd Edition. 1992, p. 220.
- [188] D. Pagonis, K. Sekimoto et J. De Gouw. A library of proton-transfer reactions of  $\text{H}_3\text{O}^+$  ions used for trace gas detection. In : *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* **30**.7 (2019), p. 1330-1335.
- [189] V. G. Anicich. An index of the literature for bimolecular gas phase cation-molecule reaction kinetics. Version V1. 2003.
- [190] P. Arpino. L'ionisation chimique : une façon de modéliser les réactions de chimie organique dans un spectromètre de masse. In : *L'Actualité chimique* **13** (août 1982), p. 19-28.
- [191] J. Lemaire et al. Compact FTICR mass spectrometry for real time monitoring of volatile organic compounds. In : *Sensors* **18**.5 (2018), p. 1415.
- [192] W. E. Wallace. Mass spectra. In : *NIST chemistry webbook, NIST standard reference database* 69 (2018), p. 20899.
- [193] G. J. Francis et al. GeoVOC : A SIFT-MS method for the analysis of small linear hydrocarbons of relevance to oil exploration. In : *International Journal of Mass Spectrometry* **268**.1 (2007), p. 38-46.

- [194] T. Su et W. J. Chesnavich. Parametrization of the ion-polar molecule collision rate constant by trajectory calculations. In : *The Journal of Chemical Physics* **76**.10 (1982), p. 5183-5185.
- [195] G. Wypych. PDMS polydimethylsiloxane. Sous la dir. de George Wypych. Second Edition. ChemTec Publishing, 2016, p. 340-344.
- [196] U. Kogelschatz, B. Eliasson et M. Hirth. Ozone Generation from Oxygen and Air : Discharge Physics and Reaction Mechanisms. In : *Ozone : Science & Engineering* **10**.4 (1988), p. 367-377.
- [197] B. Eliasson, M. Hirth et U. Kogelschatz. Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges. In : *Journal of Physics D : Applied Physics* **20**.11 (1987), p. 1421.
- [198] A. Fridman. Plasma chemistry. Cambridge university press, 2008.
- [199] S. Pekárek. Non-thermal plasma ozone generation. In : *Acta Polytechnica* **43**.6 (2003), p. 47-51.
- [200] C. A. Santos et al. Decomposition of indoor VOC pollutants using non-thermal plasma with gas recycling. In : *Korean Journal of Chemical Engineering* **37** (2020), p. 120-129.
- [201] J. Chen et J. H. Davidson. Ozone production in the negative DC corona : The dependence of discharge polarity. In : *Plasma chemistry and plasma processing* **23** (2003), p. 501-518.
- [202] Q. Jin et al. Hexane decomposition without particle emission using a novel dielectric barrier discharge reactor filled with porous dielectric balls. In : *Chemical Engineering Journal* **286** (2016), p. 300-310.
- [203] H. L. Chen et al. Review of Packed-Bed Plasma Reactor for Ozone Generation and Air Pollution Control. In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* **47**.7 (2008), p. 2122-2130.
- [204] J. Moon et S. Geum. Discharge and ozone generation characteristics of a ferroelectric-ball/mica-sheet barrier. In : *IAS 97. Conference Record of the 1997 IEEE Industry Applications Conference Thirty-Second IAS Annual Meeting*. T. 3. 1997, 1829-1836 vol.3.
- [205] S. Boonduang et P. Limsuwan. Effect of generating heat on ozone generation in dielectric cylinder-cylinder DBD ozone generator. In : *Energy and Power Engineering* **5**.9 (2013), p. 523.
- [206] S. Jodzis et K. Baran. The influence of gas temperature on ozone generation and decomposition in ozone generator. How is ozone decomposed? In : *Vacuum* **195** (2022), p. 110647.

- [207] W. Liang et al. Toluene degradation by non-thermal plasma combined with a ferroelectric catalyst. In : *Chemosphere* **92.10** (2013), p. 1390-1395.
- [208] T. Oda. Non-thermal plasma processing for environmental protection : decomposition of dilute VOCs in air. In : *Journal of Electrostatics* **57.3** (2003). Selected Papers from the Fourth International Conference on Applied Electrostatics (ICAES'2001), p. 293-311.
- [209] N. Cohen et K. Westberg. The use of transition-state theory to extrapolate rate coefficients for reactions of O atoms with alkanes. In : *International journal of chemical kinetics* **18.1** (1986), p. 99-140.
- [210] N. Cohen. Are reaction rate coefficients additive? Revised transition state theory calculations for OH + alkane reactions. In : *International Journal of Chemical Kinetics* **23.5** (1991), p. 397-417.
- [211] W. Tsang et R. F. Hampson. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds. In : *Journal of physical and chemical reference data* **15.3** (1986), p. 1087-1279.
- [212] W. B. Demore et al. *Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling*. Rapp. tech. Nasa, 1985.
- [213] J. Barassin, J. Lebreton et J. Combourieu. Étude cinétique des réactions entre l'oxygène atomique et les dérivés chlorés du méthane. Calcul théorique des constantes de vitesse. In : *Journal de Chimie Physique* **72** (1975), p. 1080-1086.
- [214] R. Atkinson et al. Summary of evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. In : *IUPAC Subcommittee on gas kinetic data evaluation for atmospheric chemistry* **20** (2001).
- [215] Perla Trad et al. Influence of the applied HV-pulse rise time on the removal efficiency of n-hexane in a DBD. In : *7th International Symposium on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (HAKONE XVII)*. 2022.
- [216] P Trad et al. N-hexane abatement using a non-thermal plasma. In : *The XXV Europhysics Conference on the Atomic and Molecular Physics of Ionized Gases (ESCAMPIG)*. 2022.

- [217] J.S. Chang et al. Removal of  $\text{NF}_3$  from semiconductor process flue gases by tandem packed bed plasma-adsorbent hybrid systems. In : *Conference Record of 1998 IEEE Industry Applications Conference. Thirty-Third IAS Annual Meeting (Cat. No.98CH36242)*. T. 3. 1998, 1845-1852 vol.3.
- [218] D. G. Storch et M. J. Kushner. Destruction mechanisms for formaldehyde in atmospheric pressure low temperature plasmas. In : *Journal of applied physics* **73.1** (1993), p. 51-55.
- [219] A. Priya et al. Reaction mechanism and kinetics of H and Cl atom abstraction in Dichloromethane with OH radical. In : *Computational and Theoretical Chemistry* **1223** (2023), p. 114082.
- [220] J. Jarrige et P. Vervisch. Decomposition of three volatile organic compounds by nanosecond pulsed corona discharge : Study of by-product formation and influence of high voltage pulse parameters. In : *Journal of applied physics* **99.11** (2006), p. 113303.
- [221] S. Yao et al. Influence of rise time of pulse voltage on the pulsed plasma conversion of methane. In : *Energy & fuels* **15.5** (2001), p. 1300-1303.
- [222] M. Nifuku et al. A study on the decomposition of volatile organic compounds by pulse corona. In : *Journal of Electrostatics* **40-41** (1997). Proceedings of the 8th International Conference on Electrostatics, p. 687-692.
- [223] T. Kuwahara et al. Odor Removal Characteristics of a Laminated Film-Electrode Packed-Bed Nonthermal Plasma Reactor. In : *Sensors* **11.6** (2011), p. 5529-5542.
- [224] J. Kim. Factors affecting aromatic VOC removal by electron beam treatment. In : *Radiation Physics and Chemistry* **65.4-5** (2002), p. 429-435.
- [225] J. Yan et al. Study of mechanism for hexane decomposition with gliding arc gas discharge. In : *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **27** (2007), p. 115-126.
- [226] M. B. Chang et C. C. Lee. Destruction of Formaldehyde with Dielectric Barrier Discharge Plasmas. In : *Environmental Science & Technology* **29.1** (1995), p. 181-186.
- [227] H. Ding et al. Removal of formaldehyde from gas streams via packed-bed dielectric barrier discharge plasmas. In : *Journal of Physics D : Applied Physics* **38.23** (nov. 2005), p. 4160.



- [228] P. Asilevi et al. Decomposition of formaldehyde in strong ionization non-thermal plasma at atmospheric pressure. In : *International Journal of Environmental Science and Technology* **17** (2020), p. 765-776.
- [229] C. Li et al. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> decomposition by using a radio-frequency plasma system. In : *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **66.4** (1996), p. 382-388.
- [230] Z. Abd allah, J. C. Whitehead et P. Martin. Remediation of Dichloromethane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) Using Non-thermal, Atmospheric Pressure Plasma Generated in a Packed-Bed Reactor. In : *Environmental Science & Technology* **48.1** (2014), p. 558-565.
- [231] M. Sugasawa, G. Annadurai et S. Futamura. Reaction Behavior of Toluene–Dichloromethane Mixture in Nonthermal Plasma. In : *IEEE Transactions on Industry Applications* **45.4** (2009), p. 1499-1505.
- [232] L. Huang et al. Decomposition of Dichloromethane in a Wire-in-Tube Pulsed Corona Reactor. In : *Environmental science & technology* **35** (avr. 2001), p. 1276-81.
- [233] C. Fitzsimmons et al. The Chemistry of Dichloromethane Destruction in Atmospheric-Pressure Gas Streams by a Dielectric Packed-Bed Plasma Reactor. In : *The Journal of Physical Chemistry A* **104.25** (2000), p. 6032-6038.
- [234] Z. Falkenstein. Effects of the O<sub>2</sub> concentration on the removal efficiency of volatile organic compounds with dielectric barrier discharges in Ar and N<sub>2</sub>. In : *Journal of Applied Physics* **85.1** (jan. 1999), p. 525-529.
- [235] E. Marotta et al. DC Corona Electric Discharges for Air Pollution Control. Part 1. Efficiency and Products of Hydrocarbon Processing. In : *Environmental Science & Technology* **41.16** (2007), p. 5862-5868.
- [236] Y. Wan, X. Fan et T. Zhu. Removal of low-concentration formaldehyde in air by DC corona discharge plasma. In : *Chemical Engineering Journal* **171.1** (2011), p. 314-319.
- [237] J. Chaichanawong et al. High-temperature simultaneous removal of acetaldehyde and ammonia gases using corona discharge. In : *Science and Technology of Advanced Materials* **6.3-4** (2005), p. 319-324.

- [238] C. Zheng et al. Experimental study of acetone removal by packed-bed dielectric barrier discharge reactor. In : *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **20.5** (2014), p. 2761-2768.
- [239] C. Chang et T. Lin. Decomposition of toluene and acetone in packed dielectric barrier discharge reactors. In : *Plasma chemistry and plasma processing* **25** (2005), p. 227-243.
- [240] S. Thomas et al. Insights into non-thermal plasma chemistry of acetone diluted in N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> mixtures : a real-time MS experiment. In : *Physical Chemistry Chemical Physics* **24.34** (2022), p. 20553-20564.
- [241] K. L. Vercaemmen et al. Non-thermal plasma techniques for the reduction of volatile organic compounds in air streams : A critical review. In : *Journal of Advanced Oxidation Technologies* **2.2** (1997), p. 312-329.
- [242] X. Zhang et al. Aerosol formation from styrene removal with an AC/DC streamer corona plasma system in air. In : *Chemical Engineering Journal* **232** (2013), p. 527-533.
- [243] H. Kim et al. Comparative assessment of different nonthermal plasma reactors on energy efficiency and aerosol formation from the decomposition of gas-phase benzene. In : *IEEE transactions on industry applications* **41.1** (2005), p. 206-214.
- [244] John T Herron et Robert E Huie. Rate constants for the reactions of atomic oxygen (O(3P)) with organic compounds in the gas phase. In : *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2.3** (1973), p. 467-518.
- [245] L. Zhao et al. Combined Experimental and Computational Study on the Unimolecular Decomposition of JP-8 Jet Fuel Surrogates. I. n-Decane (n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>). In : *The Journal of Physical Chemistry A* **121.6** (2017), p. 1261-1280.
- [246] I. A. Awan, D. R. Burgess jr et J. A. Manion. Pressure dependence and branching ratios in the decomposition of 1-pentyl radicals : shock tube experiments and master equation modeling. In : *The Journal of Physical Chemistry A* **116.11** (2012), p. 2895-2910.
- [247] M. Lin et M. Back. The thermal decomposition of ethane : Part III. Secondary reactions. In : *Canadian Journal of Chemistry* **44.20** (1966), p. 2369-2380.

- [248] L. Zhao et al. Combined experimental and computational study on the unimolecular decomposition of JP-8 jet fuel surrogates. I. n-Decane (n-C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>). In : *The Journal of Physical Chemistry A* **121.6** (2017), p. 1261-1280.
- [249] P. Neta, R. E. Huie et A. B. Ross. Rate constants for reactions of peroxy radicals in fluid solutions. In : *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **19.2** (1990), p. 413-513.
- [250] D. Johnson, P. Cassanelli et R. A. Cox. Correlation-type structure activity relationships for the kinetics of the decomposition of simple and  $\beta$ -substituted alkoxy radicals. In : *Atmospheric Environment* **38.12** (2004), p. 1755-1765.
- [251] Perla Trad et al. Monitoring of n-hexane degradation in a plasma reactor by chemical ionization mass spectrometry. In : *Analyst* (2023).
- [252] E. Marotta et al. A mechanistic study of pulsed corona processing of hydrocarbons in air at ambient temperature and pressure. In : *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology* **1.1** (2007), p. 39-45.
- [253] S. Pasquiers et al. Role of nitrogen metastable states in non-thermal plasma conversion of volatile organic compounds. In : *databases* **4** (2012), p. 19-21.
- [254] S. Pasquiers, N. Blin-Simiand et L. Magne. Dissociation against oxidation kinetics for the conversion of VOCs in non-thermal plasmas of atmospheric gases. In : *The European Physical Journal Applied Physics* **75.2** (2016), p. 24703.
- [255] R. G. Pierce, G. Padron-wells et M. J. Goeckner. Gas-phase chemistry of pulsed n-hexane discharge. In : *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **29** (2009), p. 1-11.
- [256] A. Agiral et al. Pathway Study on Dielectric Barrier Discharge Plasma Conversion of Hexane. In : *The Journal of Physical Chemistry C* **114.44** (2010), p. 18903-18910.
- [257] K. Zhang et al. An experimental and kinetic modeling study of n-hexane oxidation. In : *Combustion and Flame* **162.11** (2015), p. 4194-4207.
- [258] Z. Abd allah. « Non-thermal atmospheric pressure plasma for remediation of volatile organic compounds ». Theses. 2012.