

Chapitre 1

Position du problème de traitement des COV et conception d'un dispositif original de dépollution par plasma non-thermique

1.1. Introduction

La pollution atmosphérique est, aujourd'hui, au centre des préoccupations de notre société. L'industrie émet chaque jour dans l'environnement de grandes quantités de matières polluantes à l'origine de nuisances sanitaires et écologiques. Les composés organiques volatils (COV) constituent une famille de polluants atmosphériques problématiques car, à la fois, abondamment produits par les activités humaines (industrie, transport...) et particulièrement dangereux pour l'environnement. Suivant les émissions des effluents gazeux dans l'environnement, plusieurs méthodes de traitement ont fait l'objet de recherches scientifiques au fil des années pour améliorer les performances de traitement principalement en coûts énergétique et d'investissement. Chacune des méthodes de traitement possède ses propres caractéristiques en termes de gamme de débit et concentration des effluents à traiter. Ce chapitre consiste d'une part, à définir les COV, à identifier les effets pour la santé humaine et pour l'environnement, les réglementations existantes et le principe des méthodes de traitement principales existantes dans la littérature. D'autre part, il s'agira de définir le plasma non thermique et sa création à pression atmosphérique, les caractéristiques de la décharge à barrière diélectrique de surface (DBDS) et la force électrohydrodynamique (EHD), l'exposition des paramètres électriques, géométriques et matériaux influençant la conversion électromécanique de la DBDS et les différents mécanismes menant à la décomposition des COV par ce type de décharge. A l'issue de cet état de l'art, une démonstration de notre choix de procédé vis-à-vis du traitement des COV sera mise en œuvre.

1.2. Définition, effets et réglementations des COV

1.2.1. Définition des COV

Les COV sont définis selon chaque organisme international différemment suivant la composition chimique et la réactivité photochimique. En France, la définition prise en compte correspond à la directive 1999/13/CE du conseil Européen du 11 Mars 1999 où un composé organique volatil est : « tout composé contenant au moins un élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques ». Pour mettre en valeur la notion de la volatilité, cette dernière est définie comme suit dans la directive: « 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 les conditions d'utilisation particulières ». Le méthane, gaz à effet de serre, naturellement présent dans l'air, est exclu des autres COV d'où l'existence de l'appellation du groupe de COV non méthaniques ou COVNM. Les COV appartiennent aux différentes familles de composés organiques comme les aldéhydes, cétones, esters, acides, etc.

1.2.2. Sources de COV

D'après le CITEPA, les émissions de COV en France Métropolitaine en 2012 représentent 711 kT, voire une baisse de 73% depuis 1988. Elles se répartissent dans six secteurs d'activité : transformation de l'énergie, industrie manufacturière, résidentiel/tertiaire, agriculture et sylviculture, transport routier ou autres transports. Ces six secteurs sont décomposés en différents sous-secteurs principaux sont :

- Le résidentiel tertiaire répartit lui-même en quatre catégories qui sont les émissions des chaudières < 50 MW, l'utilisation domestique de solvants, les engins mobiles non routiers et les feux ouverts.
- L'industrie manufacturière reconnue par les rejets d'industrie, les transports routiers, l'agro-alimentaire, la construction, etc.

On remarque que le résidentiel représente la source d'émission la plus élevée des COV avec 40% émis principalement d'après Citepa par la consommation de solvants à usage domestique ou dans le bâtiment et la combustion du bois. L'industrie manufacturière est

en faible décroissance par rapport à l'année 2010, émettant 36% des émissions globales et résultant de l'utilisation de peinture. Le secteur du transport routier représente 10% des émissions des COV, émissions émises par ce secteur largement diminués depuis 1990 en vue des développements des pots catalytiques pour les voitures. Les autres secteurs qui contribuent à l'émission des COV en faibles pourcentages sont la transformation d'énergie avec 6%, les autres transports que le transport routier avec 5% et l'agriculture/sylviculture avec 2% des émissions globales de COV. Toutes ces émissions rendent nécessaire la création de différentes méthodes de traitement des COV.

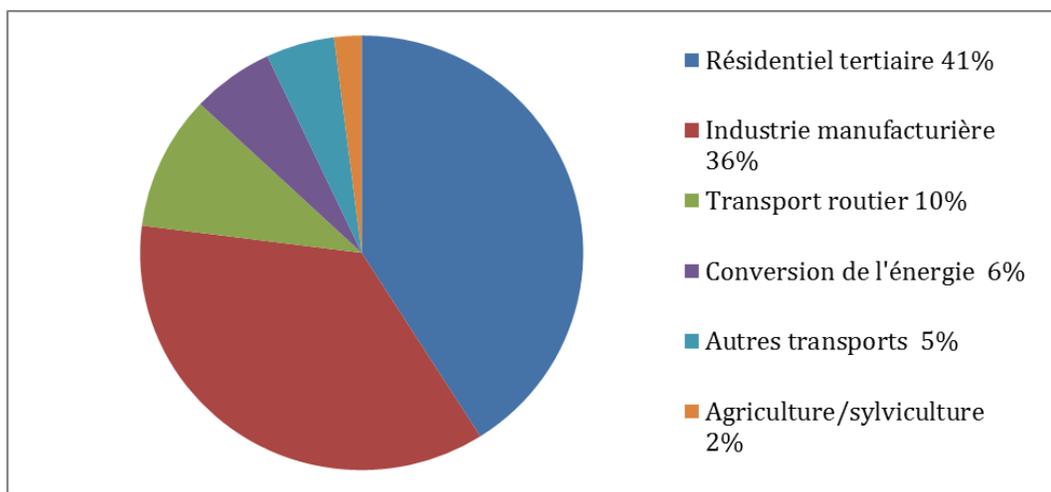


Figure 1. Distribution des sous-secteurs des émissions de COV en 2012 selon des estimations préliminaires en France Métropolitaine. Source : CITEPA / Format SECTEN – Avril 2014.

1.2.3. Effets

Les effets des COV sont multiples pour la santé humaine et pour l'environnement :

- Pour la santé humaine, les effets sont soit directs ou indirects selon le type de COV. Certains d'entre eux possèdent une toxicité aigüe et/ou chronique dépendant de la durée et la dose d'exposition tandis que d'autres sont cancérigènes comme le benzène. Cependant, ils peuvent causer des irritations de la muqueuse et de la peau comme pour les aldéhydes par exemple.
- Pour l'environnement, les COV sont considérés comme des gaz à effet de serre. En présence du rayonnement solaire et des irradiations UV, ils réagissent avec les oxydes d'azote pour créer l'ozone troposphérique à partir de l'oxygène de l'air formant ainsi la pollution photochimique. L'ozone, considéré comme polluant, est

nocif pour la santé pour une certaine valeur limite d'exposition (VLE) de 0,2 ppm (ou 0,4 mg/m³) (INRS, Juillet 2012).

L'importance de traitement des COV réside dans l'élimination de tous ces effets suivant des procédés classiques déjà bien décrits dans la littérature ou des procédés innovants alliant les travaux de recherche et la demande des industriels au sujet de leur traitement.

1.2.4. Règlements sur les COV

Les émissions des COV dans l'environnement par les différents secteurs d'application suscitent la présence de réglementations en fonction de la quantité et la nature de COV d'où la création de la directive européenne 2001/81/CE. Dans le cadre de cette dernière directive et du protocole de Göteborg, la France s'est engagée à diminuer la quantité des émissions de COV de 2300 kT en 1998 jusqu'à 1050 kT en 2010 (CCI Paris Ile de France , 2010).

De même, la France a mis en place une réglementation basée sur quatre priorités d'actions qui sont :

- La composition des produits visant la diminution principalement de la quantité de solvants organiques dans les peintures.
- Les sources mobiles sont considérées comme les responsables primordiaux des émissions des COV. Plusieurs solutions ont été trouvées depuis 1987 jusqu'à aujourd'hui : les catalyseurs de postcombustion, les pots catalytiques, le développement des biocarburants, les carburants gazeux et les véhicules électriques.
- Les sources fixes.
- La surveillance des émissions par le développement d'une politique d'autosurveillance qui porte sur les émissions des polluants et la qualité du milieu environnant.

1.3. Procédés classiques de traitement des COV

On distingue deux types de procédés classiques de traitement permettant soit i) la récupération par absorption, adsorption, condensation ou séparation membranaire ou ii) la destruction par oxydation thermique, oxydation catalytique, les traitements biologiques et récemment par le plasma non-thermique. Les méthodes récupératives permettent de récupérer une partie des molécules des COV à traiter tandis que les méthodes destructives, éliminent presque entièrement les molécules de COV à traiter tout en formant des molécules moins nocives voire plus valorisante à l'environnement.

1.3.1. Procédés récupératifs

Les techniques de récupération des COV consistent à diminuer leur volume par des méthodes de transferts sur des matrices gazeuses, soit sur des substrats solides comme l'adsorption ou bien sur des substrats liquides comme l'absorption (Soltys, 1998). Les différents types de procédés listés dans cette catégorie sont l'absorption, l'adsorption, la condensation et la séparation membranaire.

1.3.1.1. Absorption

L'absorption des polluants organiques repose sur le principe de transfert de masse d'un composé de la phase gazeuse vers la phase liquide. Lorsque le composé transféré n'est pas modifié, le processus est une simple absorption physique. Pour augmenter le transfert du composé, une réaction chimique peut être mise en œuvre.

Ce principe est démontré par la loi d'équilibre de Henry tel que :

$$Y = mX \tag{1.1}$$

Où Y, m et X sont la composition molaire du polluant en phase gazeuse, le coefficient de partage et la composition molaire du polluant en phase liquide, respectivement.

L'efficacité du traitement de gaz par absorption dépend de la nature des composés, de la solution de lavage utilisée, du type de colonne retenu (colonne à garnissage ou colonne à pulvérisation et atomisation) et des conditions de fonctionnement.

Le procédé de lavage dépend de deux étapes : le choix du liquide de lavage et le type de contacteur à mettre en œuvre. Le liquide de lavage dépend quant à lui de plusieurs critères :

- Forte capacité d'absorption
- Limitation de la consommation énergétique par la viscosité faible
- Pression de vapeur suffisamment basse
- Être inerte vis-à-vis des matériaux utilisés

L'ajout dans la solution de lavage de réactifs chimiques, permet l'élimination des polluants et la modification du profil de concentrations à proximité de l'interface, favorisant de plus le transfert de la phase gazeuse vers la phase liquide (Cloirec, 2004).

L'absorption permet de traiter des concentrations relativement faibles en COV, entre 500 ppm et 5000 ppm avec des débits variant entre 3000 et 20000 m³/h.

1.3.1.2. Adsorption

L'adsorption est un phénomène physique permettant à un solide de fixer les molécules du COV à sa surface par les forces de Van Der Waals. Cette méthode est utilisable pour une large gamme de débits allant de 100 à 100 000 m³/h et à des concentrations faibles de l'ordre de 20 à 5000 ppm. Son principe est de fixer des molécules de gaz d'une manière réversible et exothermique sur différents types de supports solides ou filtres dédiés à la récupération des COV qui sont : les charbons actifs, les zéolithes et les adsorbants à base de polymère dans une colonne d'adsorption.

La colonne d'adsorption se répartit en deux zones : la zone amont où l'adsorbant est saturé par le flux d'air contenant les COV et la zone aval où l'adsorbant est vierge. La frontière entre ces deux zones constitue le front d'adsorption. Ultérieurement, une étape de désorption consiste à régénérer les COV traités. La régénération du filtre peut se faire par le chauffage direct, le lavage chimique ou par utilisation d'un flux de vapeur à haute température.

L'adsorption dépend quantitativement des propriétés physiques du support solide (porosité, surface spécifique, ...) et des propriétés chimiques du COV (acidité, affinité sur les composés polaires ou non polaires, etc...). Cette méthode s'adapte aux variations de débits. Par contre, l'un des inconvénients majeurs est la régénération de l'adsorbant.

1.3.1.3. Condensation

La condensation d'un COV permet de le transformer de l'état gazeux à l'état liquide en le récupérant. Le taux d'évaporation d'un COV est proportionnel à sa vapeur de pression. Le principe de la condensation est limité par la pression de vapeur saturante des COV. À pression constante et pour une composition globale donnée, un mélange est entièrement gazeux à une température supérieure à sa température de rosée, il est entièrement liquide à une température inférieure à sa température d'ébullition et il est en équilibre liquide-vapeur entre ces deux températures. Pour pouvoir aboutir aux différentes plages de température, plusieurs sources de froid peuvent être utilisées comme : l'eau et l'air aux températures opératoires allant de 10°C à 20°C, l'eau saline, la réfrigération mécanique aux températures très faibles de 0 à -30°C et les fluides cryogéniques tels que l'azote liquide qui peut atteindre une température de -140°C (condensation cryogénique). Différentes équations ont été proposées pour établir la relation entre pression de vapeur et température couramment utilisée est l'équation d'Antoine :

$$\text{Log } p = \frac{A - B}{t + C} \quad (1.2)$$

Où A , B , C sont des constantes empiriques, déterminées expérimentalement et t la température en degrés Celsius. Cette équation est applicable non seulement pour les variations des pressions de vapeur avec la température, mais aussi pour les effets de la température sur certaines propriétés physiques (viscosité, densité, indice de réfraction).

La condensation se fait d'une manière multi-étagée en fonction du degré de volatilité du COV considéré. Le ou les premiers étages consistent à pré-refroidir le COV, éliminer l'eau et le COV le moins volatil tandis que le dernier étage permet de condenser les COV les plus volatils. L'efficacité de ce procédé dépend de la nature et particulièrement de la pression de vapeur du polluant.

Différentes techniques de condensations existent selon la température à atteindre (Cloirec, 2004) :

- Condensation à contact direct entre l'effluent et le liquide de refroidissement.
- Condensation à contact indirect entre l'effluent et le liquide de refroidissement.
- Condensation à contact indirect avec le fluide caloporteur intermédiaire.

La condensation s'applique aux débits inférieurs à 1000 Nm³/h et permet de contrôler des effluents avec de fortes concentrations en COV (5000 à 10000 ppm).

1.3.1.4. Séparation par technique membranaire

Cette technique repose sur le principe de mettre en contact l'air chargé en COV sur l'une des faces d'une membrane en polymère dense tout en maintenant la face avale sous pression réduite (S. Revah, 2005). Le flux de transfert des COV par la membrane dépend de plusieurs facteurs tels que : la sélectivité, définie comme le rapport des perméabilités des composés présents dans l'effluent, est un paramètre essentiel de la séparation ; les caractéristiques du couple membrane/COV ; la différence de pression entre les faces de la membrane et la perméabilité ;

Une optimisation du flux de transfert prend en considération différents paramètres comme la diminution de l'épaisseur de la membrane, l'augmentation de la perméabilité d'où l'utilisation du polymère spécifique augmentant la sélectivité de COV comme le polydiméthylsiloxane (PDMS) en rendant la surface apolaire et l'augmentation de la différence de pression entre les deux faces de la membrane.

Le champ d'application de cette technique de récupération de COV n'est envisageable qu'aux débits et concentrations faibles et que pour un seul type de COV. Dans la plupart des cas, cette technique est couplée à la condensation ou l'adsorption.

1.3.2. Procédés destructifs

1.3.2.1. Oxydation thermique

Le procédé d'oxydation thermique ou d'incinération consiste à brûler les molécules organiques en présence de dioxygène dans le but de récupérer des composés inorganiques à des températures élevées (700°C – 1000°C) sous des processus d'oxydation. Les molécules d'eau et du CO₂ sont dans la plupart des cas résultant de la réaction d'oxydation, moins néfastes pour l'environnement. Cependant, la présence des hétéroatomes dans les molécules organiques contribue à la formation des produits indésirables comme les NO_x et

les SO_x (Soltys, 1998) d'où la nécessité de prévoir un traitement complémentaire de neutralisation.

La réaction d'oxydation globale des hydrocarbures, C_mH_n, est donnée par :



Les conditions indispensables à la réaction d'oxydation sont reconnues par la « règle des 3 T » (LeCloirec, 2004) :

- Température : elle doit être supérieure à la température d'autoinflammation du polluant à oxyder (> 700°C pour une oxydation thermique) ;
- Turbulence : le mélange entre les polluants et l'oxygène nécessaire à la réaction doit être le plus homogène possible ;
- Temps de séjour : le temps de séjour des gaz à la température requise doit être suffisant (0,5 à 1,5 s).

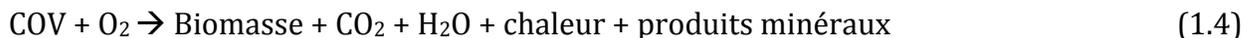
Les systèmes d'oxydation thermique sont constitués habituellement d'une chambre de combustion munie d'un brûleur alimenté par du gaz naturel, propane ou autre combustible, d'un échangeur primaire permettant de préchauffer les effluents en utilisant l'énergie contenue dans l'air sortant de la chambre de combustion, parfois d'un échangeur secondaire permettant de valoriser l'énergie thermique à la sortie de l'installation (production d'eau chaude, de vapeur ou de fluide thermique). Les effluents sont introduits dans la chambre de combustion où la température est maintenue à plus de 750°C par appoint de combustible, si la concentration en polluants n'est pas suffisante (F.I. Khan, 2000). Pour améliorer le taux de destruction des COV plusieurs paramètres sont pris en considération comme la température de fonctionnement qui est dépendante de la concentration en COV, l'énergie d'activation de décomposition des COV, la teneur en oxygène, la turbulence et le temps de séjour des COV dans l'incinérateur. Cette technique est utilisée principalement à des débits variés et élevés (100 – 850000 Nm³/h) et à des concentrations entre 100 et 2000 ppm.

1.3.2.2. Oxydation catalytique

L'oxydation catalytique est une technique d'oxydation effectuée aux températures de l'ordre de 200°C à 350°C. Elle repose sur le même principe que l'oxydation thermique mais en présence d'un catalyseur, généralement des métaux précieux (Au, Ag, Pt) ou des oxydes métalliques (F.I. Khan, 2000). Elle permet notamment d'éliminer toutes traces de NO_x dans les sous-produits formés. L'efficacité de conversion et de destruction des COV à travers ce procédé est dépendante des conditions opératoires comme la température et le temps de séjour du polluant. Plus la température est importante, plus les COV sont détruits efficacement. La nature du catalyseur est sélectionnée en fonction du type de COV à éliminer. La nécessité d'opérer à haute température provoque la perte d'une grande partie de l'énergie en chauffage du gaz. Un des avantages de ce procédé est la non-formation de sous-produits indésirables. Une partie de l'énergie est perdue dans l'étape primordiale qu'est le chauffage du gaz d'où la nécessité de mettre en place un procédé de récupération de chaleur.

1.3.2.3. Destruction par voie biologique

Le traitement biologique est basé sur une réaction d'oxydation exothermique des COV en présence de dioxygène et de micro-organismes, celle-ci conduisant à la formation de biomasse, d'eau et de produits minéraux :



Le traitement biologique s'effectue en deux étapes, l'absorption dans la phase aqueuse ou un biofilm suivie par l'oxydation. Il permet de traiter de moyennes concentrations de COV contenus dans de forts débits gazeux. De plus, ce procédé s'effectue à température ambiante, ce qui diminue son coût. Selon le caractère mobile ou fixe de la phase aqueuse et de la biomasse, plusieurs configurations de procédés biologiques existent : le biofiltre (phase aqueuse et biomasse fixes), le laveur biologique (phase aqueuse mobile et biomasse en suspension) et le filtre percolateur (phase aqueuse mobile et biomasse immobilisée).

1.3.2.4. Plasma non-thermique

Le plasma non-thermique a fait l'objet de différentes recherches en vue de destruction des COV nocifs contenus dans les effluents gazeux. Il peut être créé par faisceaux d'électrons ou par décharges comme principalement les décharges à barrière diélectrique de volume ou de surface et les décharges couronnes. La différence entre ces méthodes réside dans les conditions opératoires de chacune, la configuration géométrique du réacteur ainsi que le type d'alimentation électrique. Dans ces décharges, le champ électrique permet de transférer une majeure partie de l'énergie aux électrons. Les plus énergétiques vont ensuite provoquer des collisions inélastiques avec les molécules du gaz, comme le dioxygène et le diazote, et créer des espèces réactives comme l'oxygène atomique et ses états excités $O(^1D)$ et $O(^3P)$, les radicaux O_2^* et N_2^* et le radical hydroxyle OH^* . Ces dernières réagissent avec les molécules des COV suivant plusieurs types de réactions pour former principalement l'ozone et les différents sous-produits en fonction de la nature du COV mis en jeu.

En comparaison avec les techniques traditionnelles de traitement des COV, le traitement par plasma hors équilibre se fait à froid. Le plasma n'échauffe pas le gaz, il l'active chimiquement à froid, ce qui permet au final un traitement à basse consommation énergétique.

Donc les produits de décharge reconnus comme des oxydants puissants permettent l'oxydation des COV et font du procédé plasma froid une technique attirante pour le traitement des COV.

1.4. Bilan comparatif des procédés de traitement de COV

Un bilan comparatif des avantages et inconvénients des procédés de traitement des COV est présenté dans le Tableau 1. Pour choisir le meilleur procédé de traitement des COV en fonction des valeurs de rejet des émissions gazeuses dans l'atmosphère, deux paramètres essentiels sont à prendre en considération: la concentration C (ppm ou g/m^3) du polluant et la valeur de débit pour le traiter Q (Nm^3/h).

Pour la mise en œuvre du procédé de traitement de COV dans le laboratoire d'accueil PERSEE, on s'est dirigé précisément sur le traitement des COV par le plasma non-thermique. Ce choix-là est basé sur deux constatations faites d'après cette première partie de l'état de l'art qui sont :

i) La première se rapporte aux gammes de concentrations faibles de COV. Le plasma non-thermique est un état de la matière dans lequel des réactions chimiques peuvent avoir lieu mais en état de non-équilibre thermodynamique à la différence de toutes les autres méthodes conventionnelles de traitement des COV qui se font en conditions d'équilibre thermodynamique. Le faible coût de consommation énergétique fait du plasma un procédé distingué aussi. Par contre, l'inconvénient majeur de ce procédé est la formation des sous-produits générés des différentes réactions chimiques à faible énergie.

ii) La deuxième constatation concerne la gamme de débit à laquelle le plasma est utilisé entre 10 Nm³/h et 1000 Nm³/h. L'objectif de la thèse est de mettre en œuvre une pompe active à plasma froid (ou pompe EHD) permettant de pomper un débit de 10 Nm³/h de COV tout en ayant d'importants taux d'abattement de COV.

Méthodes de traitement des COV	Débit de COV (Nm ³ /h)	Concentration des COV (ppm)	Avantages	Inconvénients
1- Absorption	3000 - 20000	2 - 50	- Efficacité de traitement élevée	- Utilisation de solvants
2- Adsorption	< 100000	20 - 50000	- Adapter aux variations de débits - Simple utilisation	- Obstruction des pores par certains composés - Zéolithes sont chers
3- Condensation	< 1000	5000 - 10000	- Récupération de solvants	- Coût énergétique - Débit limité - Limitation par

				rapport aux COV à forte tension de vapeur
4- Séparation membranaire	600 – 6000		<ul style="list-style-type: none"> - Sélectivité - Coût énergétique faible 	<ul style="list-style-type: none"> - Pertes de charge - Temps de séjour important - Nettoyage fréquent
5- Oxydation thermique	100 – 850000	100 - 2000	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité élevée - Chaleur récupérée de 60 à 98% 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût énergétique élevé - Coût d'investissement important - Sélectivité - Formation de produits secondaires comme les NO_x
6- Oxydation catalytique	1000 – 20000	1000-100000	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité élevée - Chaleur récupérée de 50 à 70% 	<ul style="list-style-type: none"> - Coût énergétique élevé - Coût d'investissement important - Formation de produits secondaires
7- Traitement biologique	< 150000	1-100000	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement de faibles concentrations de COV - Faibles coûts d'investissement 	<ul style="list-style-type: none"> - Faible sélectivité - Emprise au sol

8- Plasma	1- 10000	0,01 - 100	- Destruction physico-chimique à température ambiante	- Consommation énergétique
-----------	----------	------------	---	----------------------------

Tableau 1. Bilan comparatif des procédés classiques de traitement des COV : Procédés de récupération de 1 à 4 et les procédés de destruction de 5 à 8 (N. Soltys, 1998).

1.5. Généralités sur les plasmas

Le plasma, est couramment défini comme le quatrième état de la matière au même titre que les états solide, liquide et gaz. Historiquement, il fut découvert par Sir William Crookes en 1879 et Irvin Langmuir le nomma plasma en 1928. C'est le plus répandu des quatre dans l'univers. C'est un gaz ionisé dans lequel coexiste des électrons libres, des ions et des neutres (atomes, molécules, radicaux). Il réagit de ce fait à des champs électromagnétiques qui lui sont soumis. La présence de charges électriques libres le rend électriquement conducteur, plus le plasma est ionisé plus sa conductivité électrique est grande. Il existe deux types de plasma: i) le plasma thermique et ii) le plasma non-thermique (ou plasma froid). Le plasma thermique est à l'équilibre thermodynamique local c'est-à-dire que les électrons et les autres espèces sont quasiment à la même température, à la différence du plasma non-thermique qui ne vérifie pas l'équilibre thermodynamique local et pour lequel la température des électrons est très supérieure à celle des autres espèces.

La classification des plasmas se fait à l'aide du degré d'ionisation défini par la relation :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_0} \quad (1.5)$$

Où n_e est la densité électronique et n_0 la densité des neutres. On admet qu'un plasma est dit non-thermique lorsque son degré d'ionisation est inférieur à 10^{-4} . La température du gaz (T_g) est alors liée à la température électronique (T_e) et au rapport entre l'énergie électrique accumulée par un électron (charge e) sur la distance de son libre parcours moyen λ_e et l'énergie thermique dissipée :

$$T_g = T_e \left[1 - \frac{m_g}{4m_e} \left(\frac{\lambda_e e E}{\frac{3}{2} k T_e} \right)^2 \right] \quad (1.6)$$

Où k représente la constante de Boltzmann, m_e et m_g sont les masses de l'électron et la masse moyenne des molécules du gaz. Cette relation montre que plus le champ électrique est fort et plus la pression est faible (libre parcours moyen élevé), plus l'écart à l'équilibre thermodynamique est grand. Cela explique la difficulté à créer des plasmas non-thermiques aux hautes pressions ($P \sim$ pression atmosphérique). Mais pour de nombreuses applications industrielles sous contrainte énergétique, il est nécessaire de privilégier la pression atmosphérique afin de s'affranchir du coût élevé d'une installation basse pression (dite sous-vide).

Dans un plasma non-thermique comme celui étudié dans cette thèse, les espèces lourdes restent à une température voisine de la température ambiante alors que les électrons acquièrent grâce au champ extérieur appliqué une énergie suffisante pour effectuer des collisions inélastiques d'excitation, de dissociation et d'ionisation qui rendent le milieu très réactif. Le milieu ne s'échauffe pas ou presque mais il est enrichi en espèces excitées, ions et radicaux dont la réactivité chimique est grandement supérieure aux molécules neutres (cinétiques jusqu'à 100 fois plus rapides) (K. Bouamra, 2003) d'où son intérêt pour de nombreuses applications de traitement chimique (traitement de surface, traitement des gaz, ...). Il est en particulier intéressant d'utiliser un plasma non-thermique pour la dégradation de composés organiques en phase gazeuse dans des procédés de dépollution. En effet, les valeurs d'énergie transférables aux espèces d'un plasma non-thermique par effet électronique peuvent dépasser une dizaine d'eV alors que les énergies de liaison de la plupart des composés organiques (type hydrocarbures) sont inférieures à 10 eV (K. Urashima, 2000).

1.6. Création d'un plasma froid à pression atmosphérique

Le mécanisme de base permettant de débiter l'amorçage à pression atmosphérique d'un plasma non-thermique est l'avalanche électronique, tout comme à basse pression. Les électrons présents dans le gaz sont accélérés par le champ électrique extérieur appliqué.

Ils acquièrent de l'énergie tant qu'ils n'entrent pas en collision avec une molécule de gaz. Pour une distance inter-électrodes et un gaz donné, une avalanche électronique est possible en appliquant une tension minimale appelée « tension de claquage ». Quand le champ extérieur est suffisant, l'ionisation par collision électronique augmente exponentiellement le nombre de porteurs de charge dans le milieu. Le nombre d'électrons N créés à partir d'un électron initial, est :

$$N = e^{(\alpha-\eta) x} \quad (1.7)$$

Où α est le coefficient de dissociation, η le taux d'attachement et x la distance qui le sépare à la cathode. L'avalanche électronique est entièrement contrôlée par la différence des coefficients $(\alpha-\eta)$, qui est elle-même fonction du champ électrique par unité de densité de gaz (Figure 2). Quand l'avalanche est suffisamment efficace, la quantité d'électrons créés provoque alors la création d'une charge d'espace forte par la différence de mobilité entre les électrons et les ions (lourds).

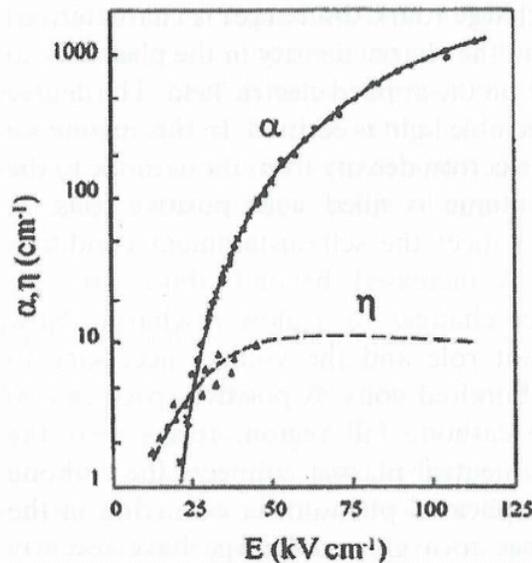


Figure 2. Évolution du coefficient d'ionisation et du coefficient d'attachement dans l'air sec en fonction du champ électrique par unité de densité de gaz (Y. Raizer, 1991).

Cette charge d'espace peut être considérée comme un dipôle ayant son propre champ électrique, d'autant plus intense que l'avalanche se multiplie. Dans ce dipôle, ce champ s'oppose au champ appliqué. Mais en tête d'avalanche, il s'y ajoute, amplifiant ainsi l'accélération des électrons. Lorsque l'avalanche atteint l'anode, les électrons entrent dans

le métal laissant derrière eux une tête positive. Si l'avalanche primaire génère 10^8 électrons, l'avalanche primaire se transforme en streamer (critère de Meek) (J.M. Meek, 1953).

Il existe deux types de streamer : i) le streamer positif qui correspond à une onde d'ionisation se propageant en direction de la cathode, ii) le streamer négatif qui correspond à une onde d'ionisation se propageant en direction de l'anode.

1.6.1. Streamer positif

Un streamer est constitué d'une tête positive qui se propage de proche en proche. En plus de la charge d'espace électrique équivalente créée, les collisions électroniques avec la tête positive du streamer provoquent des états radiatifs. Les photons émis par la désexcitation radiative de ces états sont alors rapidement absorbés et susceptibles d'ioniser le milieu en créant des photoélectrons. Ce procédé isotrope sert surtout en direction de la cathode où ces photoélectrons sont soumis à un champ électrique intensifié correspondant à la somme du champ électrique extérieur et du champ de charge d'espace qui viennent neutraliser la zone positive du streamer. La tête positive se propage alors de proche en proche jusqu'à la cathode. A la fin de la propagation, un canal faiblement conducteur est établi entre les électrodes.

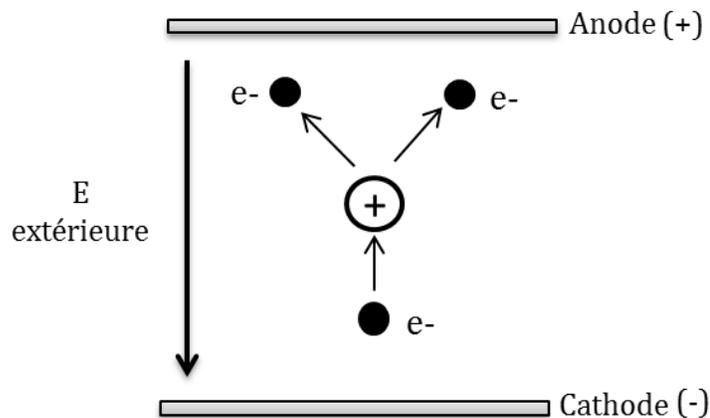


Figure 3. L'avalanche électronique et multiplication des électrons.

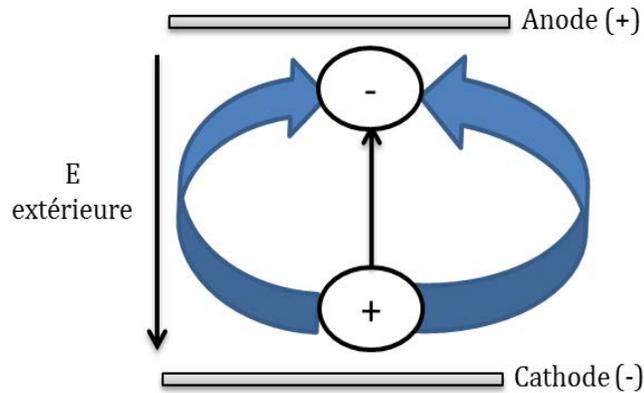


Figure 4. Création du dipôle.

1.6.2. Streamer négatif

Si le critère de Meek est atteint à proximité de la cathode au lieu de l'anode, il y a formation d'un streamer négatif. Dans ce cas, il s'agit d'une tête négative qui se propage donc dans le même sens des électrons. Les électrons en tête sont accélérés dans la zone d'amplification du champ, tandis que les électrons à l'arrière sont dans une zone de champ plus faible contribuant ainsi à la neutralité du canal. Des avalanches secondaires peuvent être produites par photoionisation en aval de la tête, même si dans ce cas la composante de propagation est moins importante.

Lorsque l'un des streamers (positif ou négatif) atteint l'électrode opposée, il s'opère une transition streamer-arc qui termine l'évolution de la décharge électrique. Pour maintenir le plasma non-thermique dans la zone de décharge, il faut éviter le passage à l'arc. Différentes méthodes existent, la plus simple consiste à utiliser une barrière diélectrique entre les électrodes. Si le gaz est de l'air à pression atmosphérique avec une distance inter-électrodes de l'ordre du cm, le plasma est inhomogène et constitué d'un ensemble de petits filaments ($\sim 100 \mu\text{m}$) provenant des streamers qui traversent l'espace gazeux sur des temps très courts ($\sim 10 \text{ ns}$). Dans ce cas, le plasma est dit filamentaire.

1.7. Les Décharges à Barrière Diélectrique (DBD)

Les décharges à barrière diélectrique (DBD) sont connues depuis l'invention de l'ozoneur par Siemens en 1857. Une DBD est une décharge composée de deux électrodes et d'au moins une barrière diélectrique qui permet d'éviter le passage à l'arc. La présence du

diélectrique permet de: i) limiter la charge transportée et la densité de courant moyenne, ii) répartir d'une manière homogène la décharge induisant un claquage du gaz en plusieurs points à la différence de l'arc électrique. Elle ne peut fonctionner qu'en courant alternatif et ne peut pas fonctionner en courant continu à cause de l'effet capacitif du diélectrique qui impose une alternance de polarité pour le cycle de charge/décharge (V. Nehra, 2008). Les matériaux diélectriques les plus couramment utilisés sont : le verre (N. Takeuchi, 2007), le PMMA (M. Forte, 2007), la résine époxy, le quartz, le pyrex et les couches de polymère. Leurs permittivités relatives sont données dans le

Tableau 2. Les fréquences de fonctionnement sont comprises entre 50 Hz et 10 MHz (U. Kogelschatz, 2003). Le courant est dépendant des propriétés géométriques (épaisseur) et physiques du diélectrique (permittivité).

Type de diélectrique	Permittivité relative
Verre	4 – 6
Résine époxy	3,5
Pyrex	4,5
Quartz	3 – 7
Céramique	10 – 10000

Tableau 2. Permittivité relative de différents types de barrière diélectrique.

Le champ d'application des DBD est large, il va du traitement de surface des matériaux (dépôt des couches minces (V. Rohani, 2008), fonctionnalisation, ...) au traitement des effluents gazeux ((R. Atkinson, 2004), (S. Futamura, 1997), (O. Herbinet, 2011),...) en passant par l'excitation laser (J.L. Bobin, 1973).

1.7.1. Les différentes configurations de DBD

Selon la forme géométrique des électrodes et de la ou des barrières diélectriques et de leur disposition relative, deux catégories de DBD existent : les DBD de volume et les DBD de Surface (DBDS). La différence entre les deux configurations se résume dans le Tableau 3 et

la Figure 5 et la Figure 6. Les DBD de volume ont été largement étudiées dans la littérature (U. Kogelschatz, 2003) et ne seront pas développées ici.

Propriétés	DBD de volume	DBD de surface
Champ électrique	Uniforme	Hétérogène
Volume	Déterminé	Variable

Tableau 3. Différence des propriétés entre DBD de volume et DBD de surface.

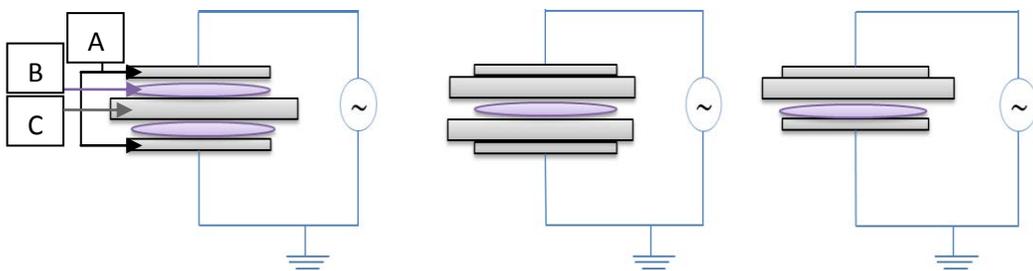


Figure 5. Configurations de DBD de volume existantes : A. Electrodes ; B. Espace gazeux où le plasma se crée ; C. Barrière diélectrique. (U. Kogelschatz, 2003)

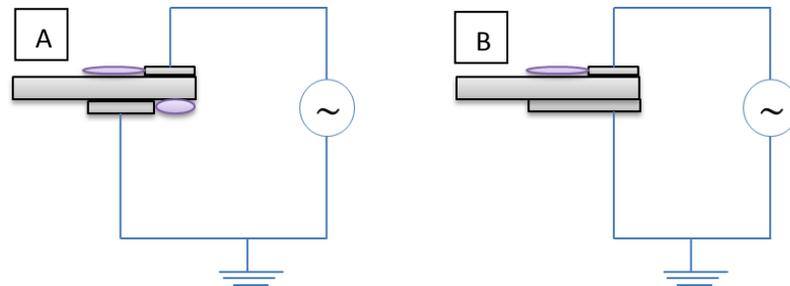


Figure 6. Configurations asymétriques de DBD de surface existantes.

Les DBDS ont été mise au point par Roth et al. (J. R. Roth, 1998) à la fin des années 90 pour la conception d'un nouveau type d'actionneur aérodynamique (G. I. Font, 2006). Contrairement aux DBD de volume, la DBDS, une barrière diélectrique est prise en sandwich entre deux électrodes.

Tout comme les DBD de volume, une tension sinusoïdale est appliquée entre les deux électrodes, créant le plasma à la surface du diélectrique à partir de l'une des deux électrodes comme représenté sur la Figure 6. Il existe différentes configurations de DBDS :

les configurations symétriques et les configurations asymétriques dont quelques exemples sont représentés sur la Figure 6.

La configuration choisie dans cette thèse est une configuration de type asymétrique (présentée dans la Figure 6 (B)) qui présente deux avantages : i) la création d'un plasma sur une seule face de la barrière diélectrique, ii) une fabrication simple sans nécessité d'encastrement d'une électrode dans la barrière diélectrique.

Tout au long de ce manuscrit, nous appellerons électrode non-exposée ou électrode active, placée au-dessous du diélectrique, sans contact avec le gaz plasmagène et portée à haute-tension ainsi que la contre-électrode exposée ou électrode passive est l'électrode placée au-dessus du diélectrique en contact direct avec le gaz plasmagène et reliée à la masse.

1.7.2. Caractéristiques des DBDS et force électrohydrodynamique (EHD)

Contrairement aux DBD de volume, les DBDS ont une particularité qui est de créer un vent électrique dirigé tangentiellement à la surface de la barrière par le biais d'une force dite EHD (électrohydrodynamique). C'est pour cette raison qu'elles ont d'abord été conçues comme actionneurs aérodynamiques. La force EHD s'établit comme représentée sur la Figure 7 (G. I. Font, 2006).

L'application de la différence de potentiel entre les électrodes permet le passage d'un courant de gaz. Sous l'effet de la force de Coulomb, les particules chargées du plasma accélèrent et transmettent une partie de leurs quantités de mouvement aux particules neutres par collision. Un écoulement macroscopique induit résulte de ce processus, appelé « vent électrique ». La propagation de ce vent électrique dans le milieu se fait par transmission visqueuse.

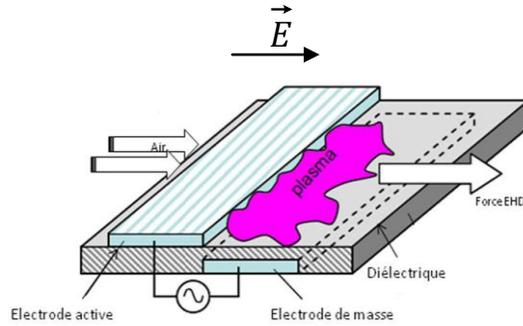


Figure 7. Dispositif de la Décharge à Barrière Diélectrique de Surface reconnu par l'actionneur plasma (G. I. Font, 2006).

D'après (A.V. Likhanskii, 2006), sous l'effet de la force coulombienne, les ions migrent dans le champ et acquièrent une vitesse supérieure aux molécules du gaz environnant. Un nuage d'ions se déplace alors comme un piston poreux et entre en collision avec les molécules neutres du gaz, leur cédant une partie de leur quantité de mouvement. Plusieurs travaux d'études numériques ont été effectués par (A.V. Likhanskii, 2007), (D. M. Orlov, 2007) (D.M. Orlov, 2005) et (J.P. Boeuf, 2005) pour simuler ce transfert de quantité de mouvement et évaluer la poussée générée attribuée à la force EHD.

Des mesures de vitesse en LDV (Laser Doppler Velocimetry) effectuées par Forte *et al.* (M. Forte, 2007) ont montré que l'amplitude de la vitesse du vent induite est plus grande durant l'alternance négative que durant l'alternance positive. En parallèle, des expériences d'imagerie ont montré que la décharge est plus diffuse durant l'alternance négative que durant l'alternance positive où elle est filamentaire. Ces deux observations sont expliquées par le fait d'avoir une surface de contact plus importante entre la région ionisée où s'établit la force coulombienne et la région neutre sur une alternance négative, donc une mesure de la force EHD plus grande.

De plus, d'après (J.P. Boeuf, 2005), sur une alternance positive c'est-à-dire lorsque la décharge est filamentaire, la poussée est concentrée dans la tête de la décharge (gaine d'expansion) ce qui réduit encore plus l'effet de poussée sur une alternance positive. Cette dissymétrie de poussée explique la création d'un vent électrique orienté dans un sens malgré l'alternance de polarité du signal sinusoïdal d'excitation.

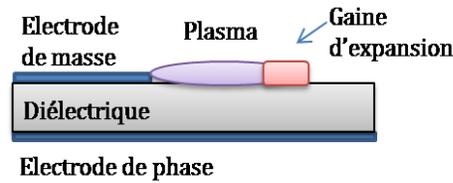


Figure 8. Présentation de la gaine d'expansion pour une décharge filamentaire (J.P. Boeuf, 2005).

D'après la littérature, la force EHD dépend de plusieurs paramètres :

- La dimension des électrodes qui agit sur l'étalement du plasma à la surface de la barrière (J. W. Gregory, 2007).
- La disposition des électrodes de part et d'autre de la barrière (N. Takeuchi, 2007) :
 - i) En configuration symétrique, dans laquelle les deux électrodes de mêmes dimensions sont disposées selon une symétrie centrale. Si l'une des électrodes n'est pas encastrée dans la barrière diélectrique alors une décharge est créée sur chaque face de la barrière. Les forces EHD alors produites de part et d'autre du diélectrique sont orientées en sens opposés.
 - ii) En configuration asymétrique, dans laquelle les deux électrodes sont de dimensions différentes et décalées l'une par rapport à l'autre. Le cas le plus intéressant est celui utilisé dans cette thèse (voir Figure 6 (B)) car il permet de n'avoir une décharge significative que sur une seule face et donc d'intensifier la force EHD.
- L'épaisseur, la permittivité et la nature du diélectrique (N. Takeuchi, 2007).
- La tension et la fréquence appliquées (C. Borghi, 2008), (B. Dong, 2008). A tension fixe, la poussée augmente avec la fréquence.

Pour caractériser l'effet aérodynamique d'une DBDS, deux méthodes sont employées dans la littérature : la première consiste à directement mesurer la force EHD à l'aide d'une balance, méthode employée par (J. R. Roth, 1998) (J. Roth, 2000). Elle a été mesuré 40 mN/m à une tension de 5 kV rms en configuration symétrique. La seconde consiste à mesurer la vitesse de l'écoulement induit par la décharge à partir de sondes vélocimétriques (Sonde de Pitot...) classiquement utilisées en aérodynamique (N. Takeuchi K. Y., 2009).

Ces deux méthodes ont permis d'exprimer de façon analytique la force EHD, celle-ci est au premier ordre proportionnel à la résultante de la force de Coulomb s'appliquant sur les charges du plasma. Ainsi :

$$F_{EHD} \propto e(n_i - n_e)E \quad (1.8)$$

Où e est la charge de l'électron, n_i et n_e les densités d'ions (en faisant l'approximation de la présence uniquement d'ions monochargés) et d'électrons, E le champ électrique appliqué.

Cette force peut être considérée comme agissant de façon permanente sur le fluide dans la zone de décharge. On peut alors introduire la force EHD dans la 2ème équation de Navier-Stokes :

$$(\rho_g U \cdot \nabla) \vec{U} = \nabla P + \mu_d \nabla^2 \vec{U} + \vec{F}_{EHD} \quad (1.9)$$

Où ρ_g est la densité du gaz, \vec{U} la vitesse d'écoulement du vent électrique, P la pression, μ_g la viscosité du gaz et F_{EHD} la force EHD.

Dans ses travaux de modélisation, Borghi et al. (C. Borghi, 2008) simplifient la formule de la force EHD en négligeant l'effet des électrons sur le transfert de quantité de mouvement du fait de leurs faibles masses ce qui aboutit à la relation (1.10) :

$$F = en_i E \quad (1.10)$$

En l'exprimant en fonction de la densité du courant (j_i), de la mobilité des ions (μ_i) et de la vitesse moyenne des ions (v_{in}), la force devient :

$$F \approx n_i m_i v_{in} \mu_i = \frac{j_i}{\mu_i} \quad (1.11)$$

1.7.3. Les paramètres influençant la conversion électromécanique d'une DBDS

La conversion électromécanique d'une DBDS est caractérisée par son rendement électromécanique. Le rendement de la DBDS η_{EM} est défini par le rapport entre la puissance mécanique récupérée $P_{méc.}$ et la puissance électrique injectée $P_{él.}$:

$$\eta_{EM} = \frac{P_{méc.}}{P_{él.}} \quad (1.12)$$

La puissance mécanique est calculée par la mesure de vitesse du vent induit à l'aide d'une sonde vélocimétrique placée au voisinage de la DBDS, tandis que la puissance électrique est calculée par la mesure de la tension et du courant aux bornes de la DBDS. Les paramètres principaux qui influencent la conversion électromécanique d'une DBDS sont : les paramètres électriques, géométriques et matériaux.

1.7.3.1. Paramètres électriques

Les paramètres électriques influençant la conversion électromécanique de la DBDS sont : la tension et le courant d'alimentation, la fréquence d'excitation conduisant à la puissance injectée dans la décharge. A noter que la puissance injectée dépend de la géométrie du système (longueur des électrodes, décalage entre les électrodes, espace inter-électrodes...) et des matériaux utilisés (nature et épaisseur du diélectrique, etc...).

1.7.3.1. A. Tension et courant d'alimentation

La configuration des électrodes joue un rôle important sur le comportement électrique de la DBDS (N. Takeuchi, 2007). Le courant mesuré par sonde électrique est la somme du courant de charge capacitive du système et celui circulant dans les microdécharges. Lorsque la configuration des électrodes est asymétrique le nombre de pics de courant observés sur l'oscillogramme, correspondant au courant des microdécharges, est important (Figure 9). Le nombre de pics est en revanche beaucoup plus faible en configuration symétrique des électrodes (Figure 10).

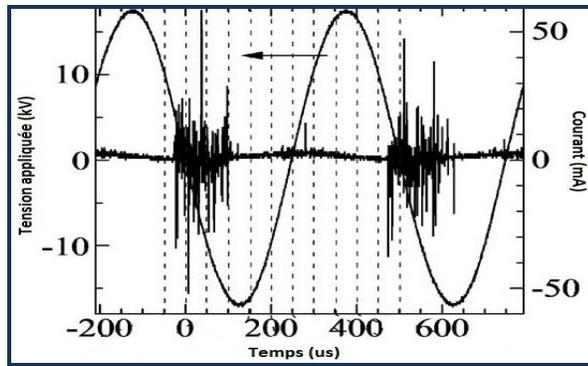


Figure 9. Variation de la tension et du courant en fonction du temps en configuration asymétrique (($F = 2$ kHz, $U = 33$ kV), (N. Takeuchi, 2007).

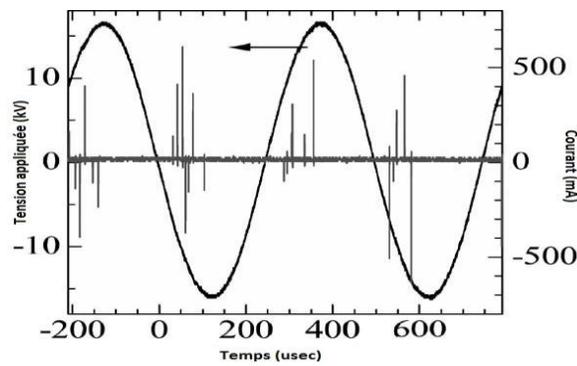


Figure 10. Variation de la tension et du courant en fonction du temps en configuration symétrique (($F = 2$ kHz, $U = 33$ kV), (N. Takeuchi, 2007).

1.7.3.1. B. Fréquence appliquée

La plage de fréquences couramment utilisée pour faire fonctionner les DBDS pour la conversion électromécanique est : 1-10 kHz (J. W. Gregory, 2007). De nombreuses études ont montré qu'une DBDS ne pouvait être dissociée de son alimentation électrique car un couplage lie les deux. Dans le cas d'une alimentation sinusoïdale, le couple DBDS/alimentation électrique est assimilable à un circuit RLC résonant. Dans ce cas, il existe une fréquence de résonance qui maximise la puissance électrique injectée dans la décharge. J. Kreigseis et al. (J. Kreigseis, 2011) semblent indiquer que la tension appliquée modifie la valeur de la fréquence de résonance (Figure 11) pour trois largeurs d'extension du plasma ($A = 0,15$ m ; $B = 0,30$ m et $C = 0,45$ m). Ce dernier point n'a pas été observé dans le cadre de la thèse.

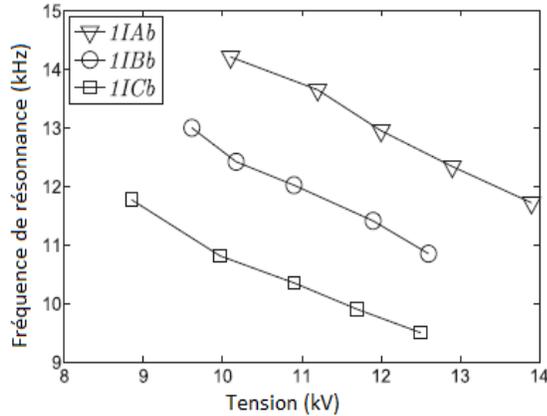


Figure 11. Variation de la fréquence de résonance (kHz) en fonction de la tension (kV) pour trois largeurs différentes d'extensions du plasma (A, B et C) (J. Kreigseis, 2011).

Les paramètres électriques précédents permettent de déterminer la puissance électrique injectée dans la décharge. Elle peut être calculée selon deux manières différentes :

- Directement en mesurant la tension aux bornes des électrodes $U_{HT}(t)$ et le courant de la décharge $I(t)$, puis en calculant l'intégrale de leur produit sur une période du signal (M. Forte, 2007).
- Indirectement par le tracé de la figure de Lissajous $Q = f(U)$, l'aire du cycle étant égale à la puissance électrique (J. Kreigseis, 2011).

Comme attendu, la puissance électrique injectée varie proportionnellement avec la tension d'alimentation (Figure 12). Dans la littérature, Forte *et al.* (M. Forte, 2007) et Pons *et al.* (J. Pons, 2005) ont montré expérimentalement que la puissance électrique est liée à la tension d'alimentation par l'expression : $P_{él.} = A \times f \times (U_{HT} - U_0)^2$. Dans ce cas, la puissance est directement proportionnelle à la fréquence appliquée et au carré de la différence entre la tension mesurée en fonctionnement (U_{HT}) et la tension de claquage (U_0) (qui dépend elle-même de la géométrie du système). (J. R. Roth, 1998) et (J. W. Gregory, 2007) ont montré plus généralement que la puissance électrique consommée suit la loi :

$$P_{él.} = A \times f \times (U_{HT} - U_0)^n \quad (1.13)$$

Avec $2 \leq n \leq 4$, n dépendant de la géométrie et la configuration expérimentale de la DBDS. La Figure 12 compare les courbes $P_{él.}(U_{HT})$ obtenues expérimentalement par différentes

équipes. Ces courbes correspondent relativement bien à la fonction analytique (1.13), chacune pour une valeur de n qui lui est propre.

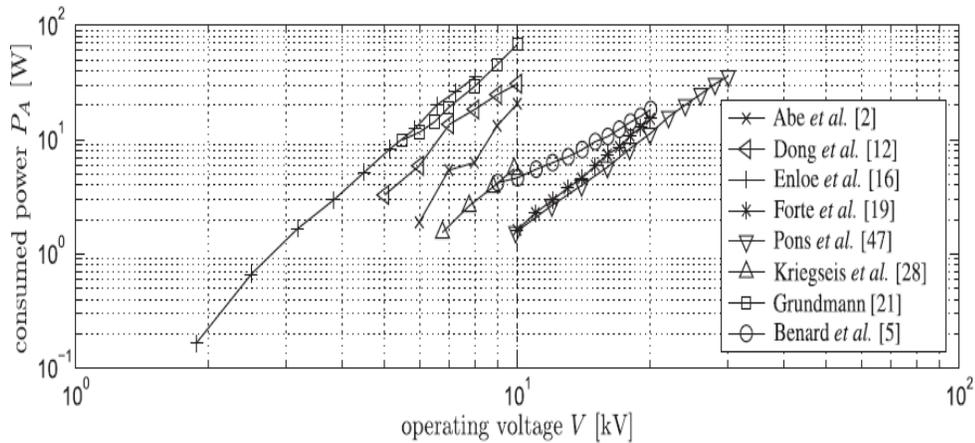


Figure 12. Comparaison de la loi $P_{el.} (W) = f(U_{HT} - U_0 (kV))$ pour plusieurs auteurs (J. Kriegseis, 2011) : (T. Abe, 2008), (B. Dong, 2008), (C.L. Enloe, 2004), (M. Forte J. J., 2007), (J. Pons, 2005), (J. Kriegseis, 2010), (Grundmann, 2008), (N. Bernard, 2009).

Quelques études présentent une estimation du rendement électromécanique d'un actionneur DBDS (J. Pons, 2005) (J. Jolibois, 2008), elles l'estiment inférieur à 1% (J. Jolibois, 2008).

1.7.3.2. Paramètres géométriques

Pour l'étude du comportement électromécanique de la DBDS, plusieurs paramètres géométriques ont fait l'objet d'études approfondies. Parmi les plus influençant, on retrouve la largeur des électrodes et l'épaisseur du diélectrique (E. Moreau, 2007).

1.7.3.2. A. Largeur des électrodes HT

N. Takeuchi *et al.* (N. Takeuchi, April 2009) ont étudié l'extension du plasma (zone motrice) à la surface du diélectrique en fonction de trois largeurs différentes d'électrode HT. La Figure 13 montre qu'en augmentant la largeur de 2 à 8 mm, la surface d'étalement du plasma augmente de 3 à 7 mm, induisant ainsi une augmentation de la vitesse du vent électrique de 0,9 m/s à 2,3 m/s. Ceci indique par la même occasion qu'une extension du plasma à la surface de la barrière augmente la vitesse du vent électrique, en accord avec les travaux de M. Forte *et al.* (M. Forte, 2007).

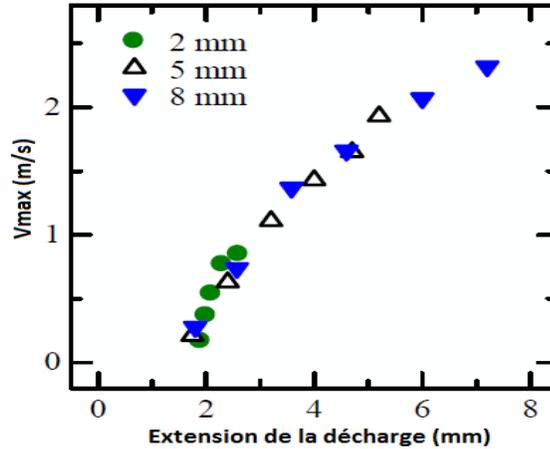


Figure 13. Variation de V_{\max} (m/s) en fonction de la longueur d'extension du plasma (mm) pour trois largeurs d'électrodes HT différentes (Epaisseur du verre = 1 mm, $U = 4-8$ kV, $F = 10$ kHz) (N. Takeuchi, 2009).

1.7.3.2. B. Epaisseur du diélectrique

J. Pons *et al.* (J. Pons, 2005) a étudié la variation de la puissance électrique et de la vitesse d'écoulement du vent électrique en fonction de l'épaisseur d'un diélectrique en verre. Ils ont déterminé dans son étude que lorsque l'épaisseur du diélectrique augmente, la puissance électrique et la vitesse d'écoulement diminuent respectivement (Figure 14). La réduction de l'épaisseur renforce le champ électrique tout en diminuant la tension nécessaire à l'amorçage.

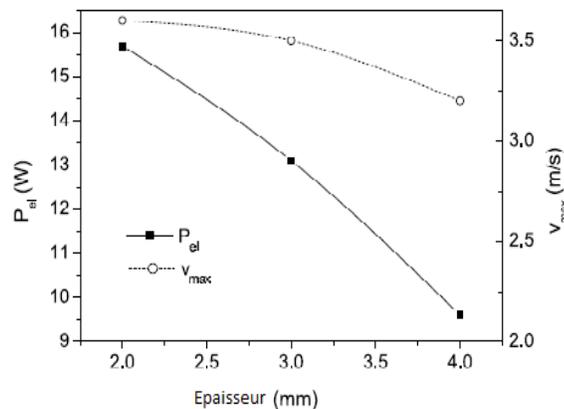


Figure 14. Variation de la puissance électrique et de la vitesse d'écoulement du vent électrique en fonction de l'épaisseur du diélectrique (Epaisseur du verre = 4 mm, $U_{\max} = 20$ kV, $f = 300$ Hz) (J. Pons, 2005).

1.7.3.2. C. Décalage horizontal inter-électrodes (en configuration symétrique)

En utilisant deux diélectriques différents (PMMA (Figure 15) et verre (Figure 16)) en configuration de DBDS symétrique, Forte *et al.* (M. Forte, 2007) et Pons *et al.* (J. Pons, 2005) ont montré que la vitesse du vent électrique d'une DBDS variait avec le décalage horizontal inter-électrodes. Quelle que soit la nature du diélectrique, le décalage horizontal optimal trouvé est de 5 mm. Il correspondrait au meilleur compromis entre la valeur du champ électrique et l'étirement du plasma à la surface de la barrière.

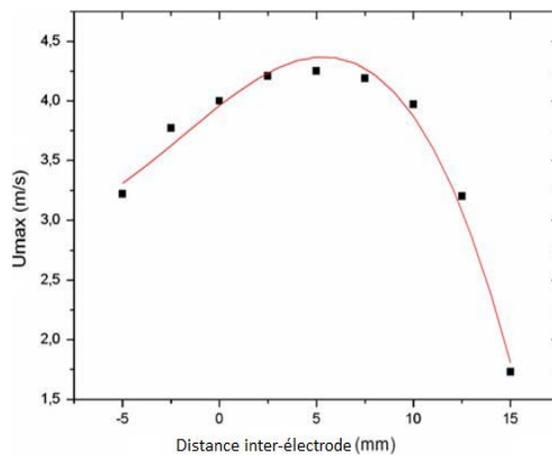


Figure 15. Variation de la vitesse d'écoulement du vent électrique (m/s) en fonction de la distance inter-électrode (mm) (Epaisseur du PMMA = 3 mm, $f = 700$ Hz, $U = 20$ kV) (M. Forte, 2007).

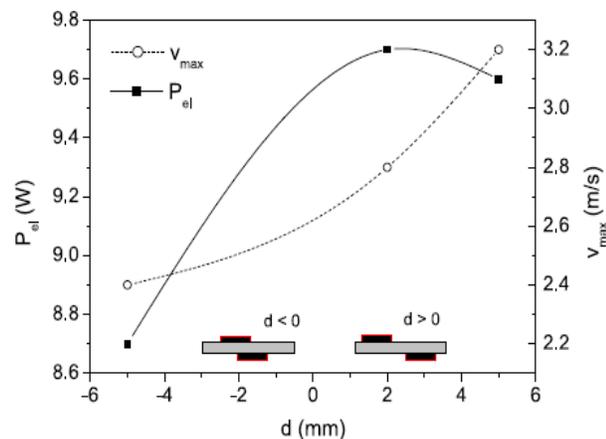


Figure 16. Variation de la vitesse d'écoulement du vent électrique (m/s) et de la puissance électrique P_{el} (W) en fonction de la distance inter-électrode (mm) (Epaisseur du verre = 4 mm, $U_{max} = 20$ kV, $f = 300$ Hz.) (J. Pons, 2005).

1.7.3.3. Paramètres matériaux

1.7.3.3. A. Nature du diélectrique

La nature du diélectrique de la surface active a été modifiée par plusieurs auteurs pour étudier les performances de la décharge et son efficacité en termes de consommation d'énergie. Forte *et al.* (M. Forte, 2007) ont comparé dans leurs travaux, le PMMA ($\epsilon_r \sim 3$) et le verre ($\epsilon_r \sim 10$) à épaisseur constante et ont obtenu un vent électrique plus important avec le verre qu'avec le PMMA (Figure 17) aux faibles tensions. Ceci indique qu'il est préférable d'augmenter la permittivité du diélectrique pour de meilleures performances de la DBDS à faible tension. L'idéal étant une grande permittivité et une faible épaisseur.

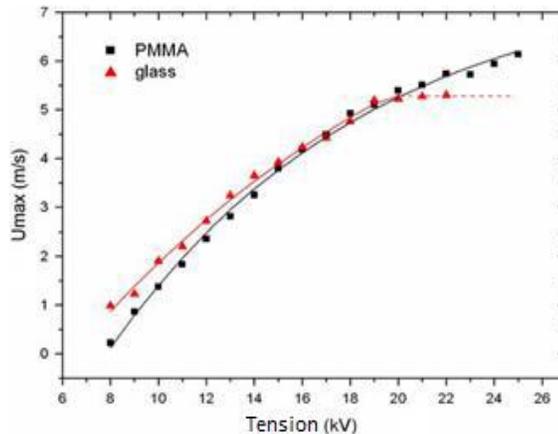


Figure 17. Evolution de la vitesse d'écoulement du vent électrique (m/s) en fonction de la tension (kV) pour deux types différents de diélectriques ($f = 700$ Hz, 8 kV $< V < 26$ kV) (M. Forte, 2007).

1.8. Décomposition des COV par DBD

Depuis une vingtaine d'années, les DBD sont étudiées pour des applications de dépollution et en particulier pour le traitement des COV dans l'air et ce principalement car elles permettent la création de plasmas non-thermiques à pression atmosphérique possédant des densités de puissances relativement élevées comparées aux autres sources à pression atmosphérique (H.H. Kim, 2004). Par DBD, l'énergie transférable aux espèces du milieu peut dépasser une dizaine d'eV ce qui est suffisant pour décomposer un grand nombre de molécules organiques. A titre d'exemple, une sélection de quelques liaisons présentes dans les molécules organiques ainsi que leur énergie respective est donnée dans le

Tableau 4.

Type de liaison	Energie de liaison E (eV)
C-C	3,6
C-O	3,7
C-H	4,3
C=C	6,3
C=O	7,7

Tableau 4. Différentes énergies de liaison (K. Urashima, 2000).

Outre la décomposition des molécules organiques par rupture de liaisons via les électrons, un certain nombre d'espèces chimiques créées dans le plasma d'air généré par DBD sont susceptibles de participer à la dégradation. La littérature fait mention des principales espèces suivantes : le radical hydroxyle OH•, l'ozone O₃, les métastables singulets N₂ (a¹Σ_u⁻, a¹Π_g, w¹Δ_u) (8,4 ; 8,55 ; 8,89 eV) et triplet N₂ (A³Σ_u⁺) (6,2 eV) de l'azote moléculaire, le fondamental oxygène O (3P) et l'oxygène atomique à l'état excité O (1D). O (3P), O₃ et le radical hydroxyle OH sont de puissants oxydants pour les COV tandis que les métastables N₂ (a¹Σ_u⁻, a¹Π_g, w¹Δ_u) et N₂ (A³Σ_u⁺) les dissocient par quenching (L. Yu, 2010), (W. Faider, 2013).

Les principales réactions oxygène–azote en DBD d'air humide (A. Chiper, 2010):

Production de l'O (3P) (N. Blin-Simiand, 2008 ; A. Chiper, 2010) :

- Réactions de dissociation électronique :



- Réaction de quenching de l'oxygène :

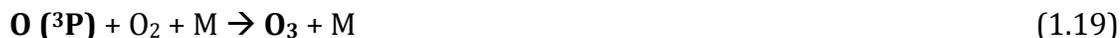


- Réactions de collisions avec les métastables de l'azote moléculaire :



Production de l'O₃ (W Faider, 2013):

- Réaction de formation de l'ozone :



- Réactions de dissociation de l'ozone :



Production du radical hydroxyle OH• (A.M. Vandenbroucke, 2011) en cas de présence d'eau:

- Réaction d'attachement électronique dissociatif :



- Réaction de dissociation par collision électronique :



- Réaction de dissociation par O (¹D) :



- Réactions de collisions avec les métastables de l'azote moléculaire



Dans la littérature, nous pouvons trouver des études portant sur l'abattement de plusieurs molécules par DBD (B. Ramaraju, 2012): le propane (N. Moreau, 2010), le benzène (A. Ogata, 2001), l'acétone (T. Oda, 1995), le 2-heptanone (A. Chiper, 2010), le 2-butanone (J.R. Vacher, 2008), l'acétaldéhyde (W. Faider, 2013), le trichloréthylène (M. Magnureau, 2007), le tétrachloréthylène (Magnureau, 2007), le toluène (J.Y. Ban, 2006) (N. Blin-Simiand, 2008), le p-xylène (T. Kuroki, 2010), le formaldéhyde (N. Blin-Simiand, 2009).

Ces composés organiques sont traités soit seuls, soit en mélange, tel que le taux d'abattement des COV est donné par la formule (M. Magnureau, 2007) :

$$\text{conv}(\%) = \left(\frac{[\text{COV}]_{in} - [\text{COV}]_{out}}{[\text{COV}]_{in}} \right) \times 100 \quad (1.26)$$

Où $[COV]_{in}$ et $[COV]_{out}$ sont respectivement les concentrations de COV avant et après traitement.

La densité d'énergie est donnée par la SIE (Specific Input Energy (SIE (J/L)) :

$$SIE(J/L) = \frac{P(W)}{\text{débit}(l/s)} \quad (1.27)$$

Quant au rendement de dépollution donnant la masse de COV convertie par kWh (Dou, 2008), il s'exprime :

$$\eta(g/kWh) = \left(\frac{([COV]_{in} - [COV]_{out}) \times Q}{P} \right) \times 1000 \quad (1.28)$$

Où les $[COV]_{in}$ et $[COV]_{out}$ sont les concentrations avant et après dépollution des COV ; Q est le débit massique des COV et P est la puissance d'alimentation électrique.

Le

Tableau 5 ci-dessous récapitule les résultats du traitement de plusieurs COV par DBD en fonction de divers paramètres qui sont : la puissance moyenne de la décharge, le débit volumique, la densité d'énergie, et l'énergie injectée par molécule pour pouvoir calculer la conversion des COV.

Type de Polluants (Concentration ppm)	Puissance moyenne de la décharge (W)	Débit (m ³ /h)	SIE (J/L)	E _{in} (eV/molécule)	Conversion (%)	Référence
Trichloréthylène (100 - 400 - 750) (100 ou 1000)	1 - 7.8	3.2 - 8.2	117 - 303	> 0.2	100	(M. Magnureau, 2007)
	0.5	6.4	75	0.0173	≥ 99	(T. Oda, 1998)
1,2-dichloroéthane (270 et 590)	1 - 7.8	3200	0.3 - 2.34	0.1 - 0.6	25 - 60	(M. Magnureau, 2007)
Acétone (100)	16	15.4	1000	0.234	78.6	(Oda et al., Jan/Feb 1998)
Toluène (200)		80	66	0.0154	70	(Y.S. Mok,

	5.5 W 11 W		132.5	0.0308	50	2002)
		31.6	166.66 333.33	0.038 0.077	42.5 24	
Propylène (150)	2.1 W 5.5 W	160.3	12.57 32.93	2.92×10^{-3} 7.65×10^{-3}	58.66 76.66	(Y.S. Mok, 2002)
		319.6	6.3 16.51	1.46×10^{-3} 3.83×10^{-3}	30 60.66	
n-propanol (100)	0.8 - 2.5 W	4.5-14 2.2-6.8	170 - 350		80 - 100	(B. Ramaraju, 2012)
p-xylene (75)		4.5-14 1.5-5	170 - 500		45 - 90	
Dioxane (75)		4.5-14 1.5-5	170 - 500		58 - 85	

Tableau 5. Présentation de la conversion de plusieurs types de COV traités par DBD.

D'après la littérature, les paramètres qui influencent la conversion des COV par DBD d'air sont :

- **L'énergie déposée par impulsions haute tension** : plusieurs équipes ont étudié l'efficacité de conversion des COV par DBD d'air en prenant en considération les paramètres se reliant aux impulsions de tension comme l'amplitude, la fréquence, la durée et le temps de montée. Les impulsions courtes permettent de limiter les pertes joules dans l'échauffement du filament du plasma.
- **La puissance électrique injectée** (B. Ramaraju, 2012) : Plus la puissance électrique injectée est importante, meilleur est le taux d'abattement. Cependant, l'augmentation de la puissance électrique diminue le rendement de dépollution.
- **Le débit d'air** : à puissance électrique constante, plus le débit est important, plus la densité d'énergie est faible. Cela conduit en général à une diminution du taux d'abattement.
- **La température** (N. Bin-Slimiand, 2009) (D. Staack, 2006) : une augmentation modérée de la température par rapport à la température ambiante peut jouer un

rôle positif sur le taux d'abattement, cela étant dû à une meilleure activation des réactions d'oxydation des COV par les radicaux OH• et l'oxygène atomique.

- **Temps de résidence** (Z. Ye, 2008) : le temps de résidence peut être lié au débit mais pas seulement. Plus le temps de résidence est long, plus les COV sont convertis.
- **Concentration initiale en COV** (J.H. Byeon, 2010) : Plus la concentration en COV est grande, plus le taux d'abattement a tendance à diminuer. A titre d'exemple, dans les travaux de (C.M. Du, 2007), le taux d'abattement du toluène chute de 99,9% à 78% lorsque la concentration augmente de 120 à 2920 ppm.
- **Humidité** (Y.F. Guo, 2006) (A.M. Vandenbroucke, 2011) : la vapeur d'eau étant la source du radical OH, plus l'air pollué est humide, plus la conversion des COV est importante tout en ayant un optimum selon les conditions opératoires.

Dans le cas d'un couplage plasma/catalyse, l'humidité peut jouer un rôle inverse car pouvant être inhibiteur de la catalyse (F. Holzer, 2005).

Dans certaines études, le plasma est couplé à la catalyse ce qui a pour but d'améliorer la conversion des COV (augmentation du taux d'abattement, destruction des sous-produits) (C. Subrahmanyam, 2010), (J.H. Oh, 2009), (V. Demidiouk, 2005), (U. Roland, 2005), (H.H. Kim, 2011).

Le couplage peut se faire de deux façons différentes : i) le couplage non-intégré qui consiste à placer le catalyseur en amont ou en aval du réacteur, ii) le couplage intégré qui consiste à placer le catalyseur dans la DBD. Le but principal du couplage est de limiter la formation de sous-produits de décomposition plus dangereux que la molécule initiale.

1.9. Conclusion

L'étude bibliographique a servi de point de départ et de base de référence à cette thèse, le but de celle-ci étant la conception d'une pompe chimiquement active dédiée à la dépollution organique de l'air pollué en COV et reposant sur une association originale de DBDS asymétriques. L'originalité de ce système repose sur l'addition simultanée de deux effets : i) un effet de pompage hydrodynamique de l'air pollué et, ii) l'abattement de ses COV.

Dans un premier temps, une optimisation de la conversion électromécanique du système multi-DBDS est nécessaire, ce sera l'objet du chapitre 2. Celle-ci se fait dans notre étude en deux étapes : à partir d'une configuration de DBDS optimale que nous avons choisie, nous réaliserons une surface active multi-DBDS puis à partir de celle-ci, un canal actif pompant. Dans un deuxième temps, la capacité d'abattement des COV de ce canal actif ainsi conçu sera étudiée, cette étude fera l'objet du chapitre 3.