

Développement d'un procédé pour l'épuration de l'air intérieur par couplage de la décharge couronne et de l'adsorption

Combination of non-thermal plasma and adsorption for indoor air treatment

Wafa HAJJI

Michel ONDARTS

Jonathan OUTIN

Evelyne GONZE

LOCIE, UMR 5271, Campus scientifique - Savoie Technolac
Le Bourget-du-Lac, France

Timea BEJAT

Univ. Grenoble Alpes, INES, CEA, LITEN, Département des Technologies Solaires
Le Bourget-du-Lac, France

Résumé

La dégradation d'un Composé Organique Volatil (COV), le toluène, pour des concentrations comprises entre 8 et 500 ppbv, est étudiée par couplage de la décharge couronne et de l'adsorption pour le traitement de l'air intérieur. Cette étude a permis de mettre en évidence des efficacités de dégradation dans la décharge supérieures à 90 % en polarité négative, pour des concentrations en toluène de 9 ppbv. L'utilisation d'un adsorbant en sortie du plasma, le charbon actif, permet de réduire de manière significative, d'un facteur 4, les concentrations résiduelles en toluène issues du plasma. Concernant l'ozone, composé inorganique issu du plasma, les cinétiques de dégradation sur le charbon sont lentes, mais les capacités d'adsorption importantes de ce matériau vis-à-vis de ce composé sont prometteuses.

Mots-clés

Air intérieur, toluène, décharge couronne, plasma froid, adsorption.

Abstract

This work proposes the use of non-thermal plasma for the degradation of Volatile Organic Compounds (VOC) in indoor air. The toluene, a representative indoor air pollutant, was used as target pollutant at concentration range from 8 to 500 ppbv. Removal efficiencies higher than 90% were reached using a negative corona discharge. The adsorption allows removing significant amounts of the toluene which was not removed passing through the plasma: the amount of toluene with the combined process is reduced by a factor 4. Ozone, an inorganic compound produced by the plasma, could also be removed by the activated carbon. In spite of the low kinetic rates of adsorption, because of the high adsorption capacities of the activated carbon, the implementation of adsorption in combination with non-thermal plasma appears as a highly promising process.

Keywords

Indoor air, toluene, cold plasma, corona discharge, adsorption.

1. Introduction

1.1. Pollution de l'air intérieur : nouveaux enjeux sanitaires

Un individu passe environ 90 % de son temps dans des endroits clos (habitation, bureau, transports...). Or, dans la plupart des situations, la qualité de l'air intérieur est souvent moins bonne que celle de l'air extérieur. De ce fait, divers organismes sanitaires, comme l'Organisation Mondiale de la Santé, font de la qualité de l'air intérieur une priorité sanitaire. La pollution de l'air intérieur est caractérisée par un nombre très important de Composés Organiques Volatils (COV) et semi-volatils (COSV). Si leur concentration, prise individuellement, est souvent bien inférieure à 0,1 ppm (de l'ordre de la ppbv à la dizaine de ppbv), la concentration totale varie généralement entre 0,5 et 2 ppm, concentrations supérieures aux concentrations rencontrées dans les ambiances extérieures. 17 polluants de différente nature (particulaires inertes, biologiques et polluants chimiques) sont d'ores et déjà classés hautement ou très prioritaires par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) (Mosqueron et Nedellec, 2002 ; Mosqueron et Nedellec, 2010). En 2010, l'OQAI a hiérarchisé 359 substances (Almeras *et al.*, 2010 ; Mosqueron et Nedellec, 2010).

À ce constat s'ajoute le renforcement de la réglementation thermique dans les logements, qui impose avec la RT2012 une baisse sévère de la perméabilité à l'air de l'enveloppe du bâtiment. Le renouvellement d'air est alors uniquement assuré par la ventilation mécanique, qui permet une dilution et une extraction des polluants. Or les différentes campagnes au niveau national montrent que la ventilation mécanique fonctionne mal dans un bâtiment sur deux en moyenne (Lucas *et al.*, 2006). Le risque est donc de réaliser des logements performants d'un point de vue énergétique au détriment de la qualité de l'air intérieur (QAI). Les deux stratégies qui doivent être menées prioritairement pour maîtriser la QAI sont la réduction des sources de pollution (choix de matériaux et d'activités) et une gestion optimale de la ventilation des locaux qui doit permettre de diluer et d'évacuer la pollution intérieure. Mais ces deux stratégies prioritaires peuvent ne pas permettre d'atteindre les exigences de QAI requises. Dans ce cas, la mise en œuvre de solutions d'épuration d'air couplées

à la ventilation, efficaces et non énergivores, devient une voie qu'il est indispensable de prospecter.

1.2. Traitement de l'air intérieur par procédé plasma : potentiels et verrous

Dans ce contexte, le LOCIE, en collaboration avec le CEA-INES, s'est orienté vers le développement d'un procédé couplant un électrofiltre et un adsorbant de type charbon actif. L'électrofiltre génère une décharge couronne qui, dans l'air, émet des espèces fortement réactives pouvant participer à l'oxydation des composés chimiques. De plus, la décharge couronne permet de charger les particules qui sont alors collectées sur des électrodes collectrices, placées en aval de la décharge.

1.2.1. La décharge couronne

La décharge couronne génère un plasma froid. Elle se développe entre deux électrodes fortement dissymétriques : une forte tension est appliquée à l'électrode de faible rayon de courbure telle qu'un fil (cathode en polarité négative), l'autre électrode telle qu'un cylindre étant à la masse (anode). La décharge couronne apparaît dans un volume limité au voisinage de l'électrode de faible rayon quand le champ électrique est suffisant pour ioniser le gaz. L'énergie fournie accélère, au voisinage de cette électrode, sélectivement les électrons libres naturellement présents dans l'air, du fait de leur faible masse. Sous l'effet du champ électrique, ces électrons primaires sont accélérés et acquièrent suffisamment d'énergie cinétique pour rentrer en collisions inélastiques avec les espèces neutres et leur arracher un électron formant ainsi des paires électron-ion positif. C'est l'ionisation par arrachement. Chaque collision électronique génère ainsi un nouvel électron libre, provoquant le phénomène d'avalanche électronique. Ce phénomène se traduit par une augmentation exponentielle du nombre d'électrons. Cette avalanche électronique qui s'amorce au voisinage de la cathode se propage vers l'anode. Elle est entretenue grâce à l'émission d'électrons secondaires qui, en tension négative, se fait majoritairement par photoémission de l'électrode. Lors de la migration du nuage électronique vers l'anode, l'intensité du champ électrique – et donc l'énergie des électrons – diminue rapidement, entraînant une réduction

de l'ionisation. L'avalanche s'arrête alors pour laisser place à des réactions d'attachement entre électrons et espèces neutres, qui aboutissent à la formation d'ions négatifs. L'ensemble de ces processus engendre la génération d'un gaz ionisé (plasma froid) et donc un grand nombre d'espèces réactives, telles que des radicaux hydroxyles et de l'oxygène moléculaire (à l'état excité). La figure 1 présente le principe d'une décharge couronne en polarité négative.

En tension positive, l'avalanche électrique se forme au voisinage de l'électrode de faible rayon, qui dans ce cas est l'anode, et se propage vers elle. Les processus d'émission secondaire sont moins efficaces qu'en polarité négative puisque les électrons proviennent du milieu inter-électrodes et non pas de l'électrode émissive ; ils sont donc accélérés sur une plus courte distance.

1.2.2. Décharge couronne et électrofiltre : potentiel pour l'épuration de l'air intérieur

Dans un électrofiltre, la décharge couronne est mise en œuvre de sorte à pouvoir collecter les particules sur la (ou les) électrode(s) collectrice(s), généralement sous forme de cylindres ou de plaques. Ce procédé peut traiter conjointement les pollutions particulaires, qu'elles soient inertes (particules minérales, métalliques, aérosols) ou biologiques (Xu *et al.*, 2012 ; Korachi *et al.*, 2009 ; Yao *et al.*, 2005), et les polluants gazeux.

Le principal avantage de ce procédé est sa faible consommation d'énergie : d'une part, en dépit des fortes tensions générées (quelques kilovolts), la puissance électrique directement absorbée est faible, du fait des très faibles intensités (de l'ordre du mA) ; d'autre part, les composants positionnés sur l'écoulement d'air ne génèrent qu'une très faible perte de charge (contrairement aux filtres mécaniques).

Le processus de capture des particules, qu'elles soient inertes ou biologiques, repose sur la diffusion des ions formés dans le plasma à la surface des particules. Celles-ci, une fois chargées, subissent une force due au champ électrique qui les conduit vers l'électrode reliée à la terre. Elles adhèrent ainsi à la paroi jusqu'à ce qu'elles soient enlevées (par lavage ou par une autre action mécanique). Les mécanismes de collecte sont relativement bien connus dans des conditions ambiantes de pression et de température. Zuraimi et Tham observent, pour un électrofiltre positionné dans un système de ventilation, des efficacités moyennes en nombre de 88 % entre 0,3 et 0,4 μm , 97,4 % entre 0,3 et 5 μm , 99 % entre 1 à 2 μm , et de 100 % de 2 à 20 μm (Zuraimi et Tham, 2009).

Concernant les composés gazeux, l'intérêt des gaz faiblement ionisés tels que ceux rencontrés dans les décharges couronnes réside dans l'importance des collisions élastiques et inélastiques, qui sont responsables d'une très forte réactivité chimique. Les principales réactions responsables de la dégradation des

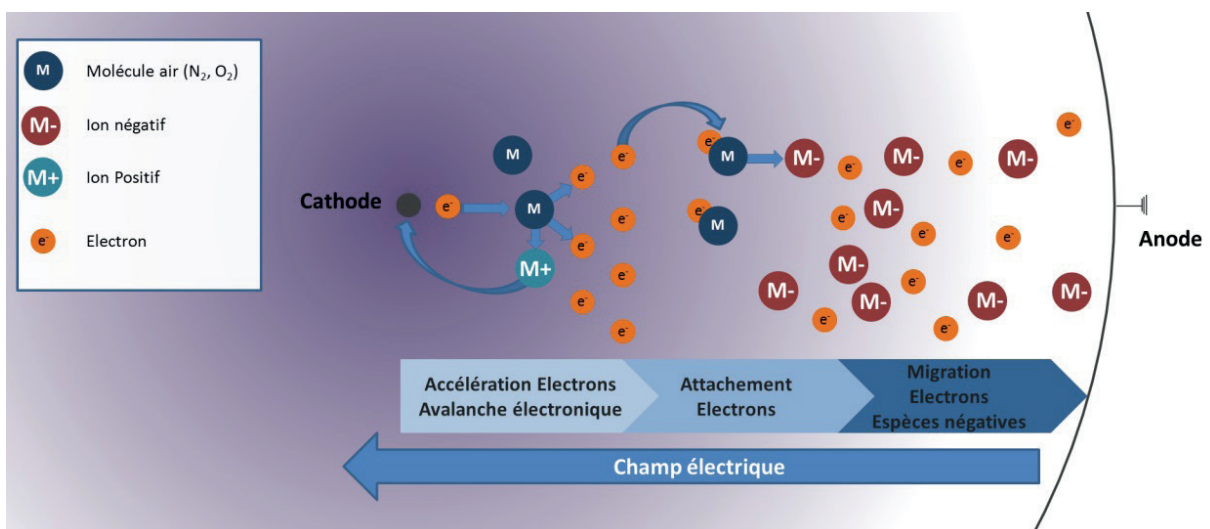


Figure 1.
Représentation schématique d'une décharge couronne négative.

Negative corona discharge principle.

COV qui puissent être envisagées sont l'impact électronique direct, l'oxydation par les espèces oxygénées ($O(^1D)$, $O(^3P)$, O_2^* , OH , HO_2 , etc.) et l'oxydation par les espèces azotés ($N(^4S)$, N_2^*). Si les plasmas froids ont largement été étudiés pour des concentrations en COV comprises entre 10 et 1 000 ppmv avec des énergies spécifiques E_s (énergie dépensée par volume d'air traité) de plus de 100 J.L⁻¹ (Vandenbroucke *et al.*, 2011), ils sont très peu étudiés dans la gamme de concentrations correspondant à l'air intérieur (< 1 ppmv). La figure 2 regroupe les études concernant le toluène à des concentrations inférieures à 200 ppmv. Le taux d'abattement est reporté en fonction de l'énergie spécifique dissipée indépendamment des autres conditions opératoires et environnementales. Le taux d'abattement et l'énergie spécifique sont exprimés comme suit :

$$\eta = 100 \cdot \frac{C_{amont} - C_{aval}}{C_{amont}}$$

$$\eta = 100 \cdot \frac{C_{amont} - C_{aval}}{C_{amont}} \quad \text{et} \quad E_s = \frac{P}{Q} = \frac{P}{Q}$$

avec C_{amont} et C_{aval} les concentrations en toluène en amont et en aval de l'électrofiltre, respectivement, P (W) la puissance injectée dans le plasma et Q (L.s⁻¹) le débit volumique d'air traité.

On observe, dans certains cas, des efficacités proches de 100 %. Les résultats sont cependant très disparates, car l'efficacité dépend de nombreux paramètres opératoires et environnementaux. Le principal est la concentration en composé, mais on peut également soupçonner l'importance du type de plasma (DC : décharge couronne, ou DBD : décharge à barrière diélectrique), de la polarité, de l'énergie mise en œuvre pour générer du plasma, des paramètres hydrodynamiques, de l'humidité, etc. Cette grande disparité ne permet pas d'extrapoler des résultats obtenus à des concentrations élevées, de l'ordre du ppmv, à des concentrations de l'ordre du ppbv, telles que celles de l'air intérieur. Ceci constitue un des premiers verrous actuels pour l'évaluation des performances des plasmas froids pour le traitement de l'air intérieur. La disparité des résultats et le peu d'études paramétriques démontrent la nécessité de poursuivre vers la compréhension des paramètres influents, particulièrement dans des conditions de concentration proches de celles rencontrées dans l'air intérieur.

Le second verrou est directement lié à la nature du plasma, qui génère, dans l'air, des espèces chimiques, stables ou à longue durée de vie, indésirables, telles que les oxydes d'azote et l'ozone. Ces composés, s'ils ne sont pas traités à la sortie du plasma, sont alors directement émis dans l'ambiance intérieure. Le plasma

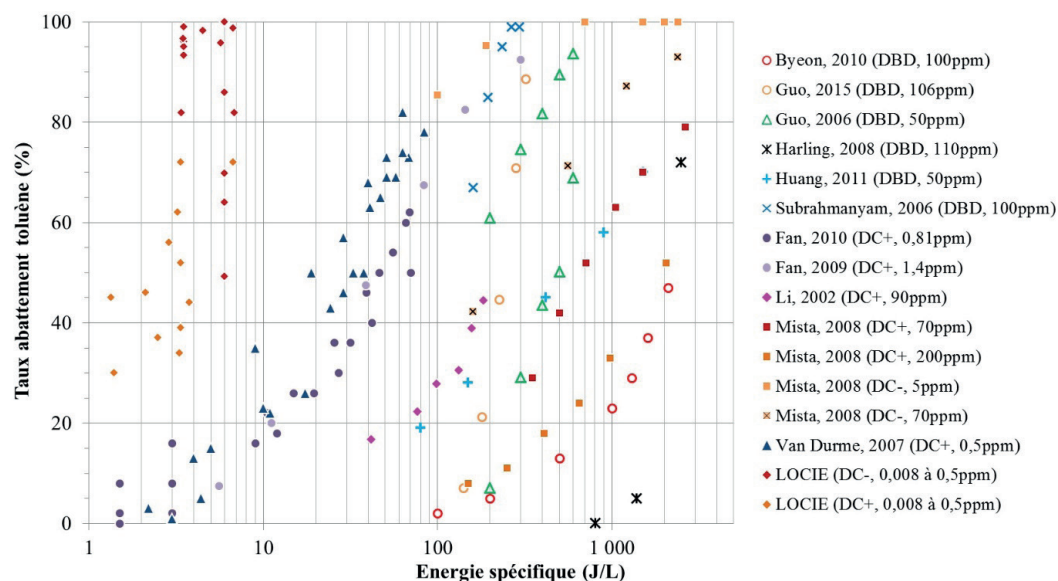


Figure 2.

Taux d'abattement du toluène en fonction de l'énergie spécifique (J/L) : DBD (décharge à barrière diélectrique), DC+ et DC- (décharge couronne positive ou négative).

Removal efficiency of non-thermal plasma as a function of specific energy for toluene treatment.

devient alors une source de polluant. De plus, si l'oxydation du COV était complète, les composés issus de son oxydation seraient l'eau et le dioxyde de carbone. Cependant, l'oxydation est rarement complète ; dans ce cas, des espèces oxydées peuvent également être émises. Pour pallier cette émission, un adsorbant à large spectre, le charbon actif, est placé en aval de l'électrofiltre afin d'éliminer ces possibles sous-produits.

Dans ce contexte, le LOCIE, en partenariat avec le CEA-INES, s'est engagé sur le développement de solutions d'épuration qui puissent s'intégrer dans un bâtiment énergétiquement performant. Ce projet vise non seulement à mesurer l'efficacité, modéliser et optimiser le système de traitement (plasma froid couplé à un adsorbant), mais également à étudier son intégration dans des bâtiments sous forme d'appareil autonome ou implanté dans le système de ventilation. Cet article se focalisera sur l'étude du couplage du plasma froid et de l'adsorption.

2. Matériels et méthodes

2.1. Banc d'essais

Le dispositif expérimental est constitué d'un électrofiltre et d'un adsorbant, placés en série sur une veine gazeuse (figure 3). Son débit d'air (3 à 9 m³.h⁻¹), sa température (25 °C) et son humidité (0 à 70 %) sont régulés respectivement par un débitmètre massique, un bain thermostaté et un bulleur. Le polluant étudié, ici le toluène, est injecté à partir d'une bouteille de gaz étalon (Air Liquide, 125 ± 5 % ppmv, mélange Cristal).

La décharge couronne est mise en œuvre dans un électrofiltre de type fil-cylindre. L'électrode centrale est un fil en tungstène de diamètre 0,125 mm, qui est tendu entre deux bougies et isolé électriquement du reste de l'installation. Le cylindre extérieur est relié à la terre et joue le rôle d'anode. Il est réalisé en acier inoxydable et a un diamètre intérieur de 20 mm, diamètre permettant de respecter les vitesses de passage préconisées pour cette technologie (au maximum quelques m.s⁻¹). La tension appliquée est négative ou positive continue et mène à la formation d'une décharge couronne stable.

L'adsorbant est un charbon actif microporeux (Norit RB4W de granulométrie 1 à 2 mm). Les structures microporeuses sont en effet préconisées pour le traitement de micropollutions

(Lillo-Rodenas et Cazorla-Amoros, 2011).

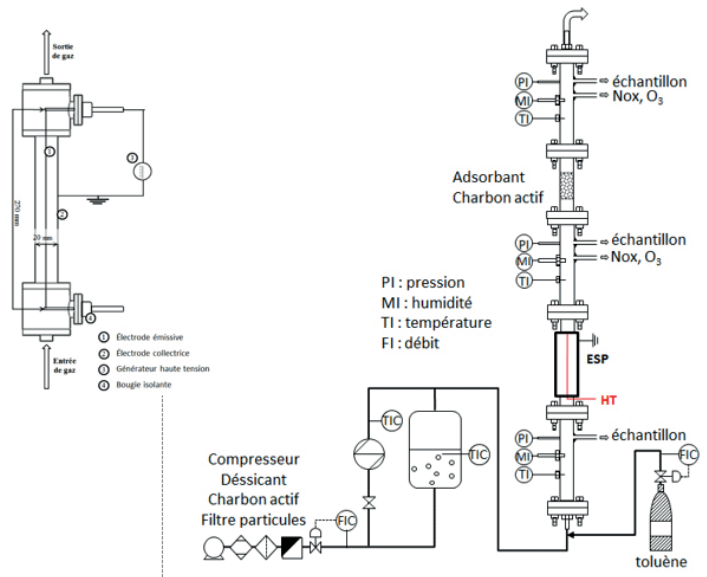


Figure 3.
Banc expérimental, schéma de l'électrofiltre.

Experimental set up.

2.2. Méthodes analytiques

Les concentrations en polluants gazeux sont mesurées, en entrée et sortie de l'électrofiltre et de l'adsorbant. La concentration en COV totaux est mesurée en continu grâce à un analyseur à ionisation de flamme (FID9000, Environnement Process & Analyse). La mesure de la concentration en toluène et l'identification des sous-produits organiques issus de la dégradation du toluène sont effectuées par chromatographie en phase gaz, couplée à la spectroscopie de masse (Chromatographe Perkin Elmer Clarus 500, équipé d'une colonne capillaire optima-5-accent de 30 m de long, 0,25 mm de diamètre et d'une couche de 0,25 µm et d'un spectromètre de masse Perkin Elmer 560S) suite à une étape de prélèvement et thermodésorption (thermodésorbeur Perkin Elmer Turbo Matrix 300) sur cartouches adsorbantes (Supelco Perkin Elmer Air Toxic). La désorption des cartouches s'effectue à 280 °C sous un débit de 40 mL.mn⁻¹ d'hélium vers un piège froid à - 25 °C. Le piège est ensuite chauffé à 280 °C (40 °C.s⁻¹) pour effectuer l'injection (mode split, 20 %) vers le chromatographe. Le programme de température du chromatographe est le suivant : 40 °C durant 5mn, rampe de 10°C.mn⁻¹ jusqu'à 250 °C durant 10 mn. Les seuils de détection et quantification sont égaux à 0,2 et 0,6 ppbv (équivalent toluène, Eq.tol). Les concentrations en ozone et en oxydes d'azote sont mesurées

en continu, respectivement par absorption UV à 254 nm (Environnement S.A., O342M) et par chimiluminescence (Environnement SA, AC32M).

3. Dégradation du toluène

La dégradation du toluène par couplage de l'électrofiltration et de l'adsorption par charbon actif est étudiée pour des concentrations en toluène comprises entre 8 et 500 ppbv. Les sous-produits formés dans la décharge sont identifiés, le taux d'abattement du toluène et la formation du benzaldéhyde, principal sous-produit, sont quantifiés, et leur adsorption dans le charbon actif est suivie.

3.1. Identification des sous-produits

L'identification des produits de dégradation du toluène dans la décharge couronne a été réalisée pour un débit de $9 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, pour différentes concentrations (9, 64 et 500 ppbv) et humidités (0,1, 20, 40, 50 et 60 %). Au total, 45 composés ont pu être détectés et identifiés : 18 d'entre eux sont des composés aromatiques (oxygénés, azotés), 3 des aromatiques polycycliques, 7 des composés cycliques et 15 des composés linéaires ou ramifiés. La présence d'un grand nombre de composés aromatiques met en évidence un des phénomènes limitants lors de la décomposition du toluène, à savoir l'ouverture du cycle benzénique qui demande en effet des énergies importantes (Huang *et al.*, 2011). Les composés identifiés permettent entre autres de confirmer certains mécanismes de dégradation du toluène proposés lors de précédentes études. À partir des produits détectés, trois voies de dégradation sont proposées et reportées sur la figure 4. Ces mécanismes sont similaires aux mécanismes de la chimie atmosphérique (Van Durme *et al.*, 2007).

Le nombre de produits finaux et leur nature dépendent des conditions opératoires (tableau 1). Quelles que soient les concentrations en entrée, et à l'exception du benzaldéhyde et de l'acide benzoïque (pour les fortes concentrations), l'ensemble des composés sont présents à l'état de trace. À forte concentration (500 ppbv), leur nombre est très variable et est compris entre 4 et 28. Pour une concentration en toluène représentative de l'air intérieur (9 ppbv), leur nombre est limité et est compris entre 0 et 4 (hors aldéhydes et cétones). La plus grande énergie

apportée par unité de masse de toluène à faible concentration peut expliquer une oxydation plus avancée du toluène et donc un nombre inférieur de sous-produits.

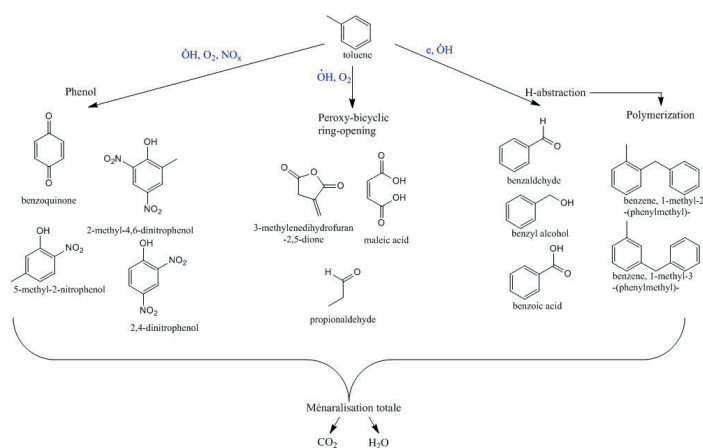


Figure 4. Représentation schématique des voies de dégradation du toluène identifiées.

Representation of toluene degradation pathways.

L'humidité semble également avoir un impact non négligeable sur la composition en sortie du plasma. Le nombre maximal de produits est détecté pour une humidité de 40 % (22, 26 et 29 composés détectés à 0,1 et 20 et 40 % d'humidité, pour une concentration en toluène de 500 ppbv). Celui-ci décroît ensuite avec l'augmentation de l'humidité (18 et 8 composés détectés à 50 et 60 % d'humidité, pour une concentration en toluène de 500 ppbv). La présence de vapeur d'eau a plusieurs effets antagonistes : elle permet la formation d'OH mais piège les électrons. La baisse du nombre de produits peut donc être soit l'expression d'une diminution de la quantité de toluène dégradée, soit l'expression d'une oxydation plus avancée générant des produits de poids moléculaires faibles, difficiles à détecter par les méthodes analytiques mises en œuvre.

Outre la nécessaire compréhension des mécanismes de dégradation, l'étude des sous-produits est essentielle pour l'évaluation de l'innocuité du procédé. Le tableau 1 présente la liste des composés identifiés dans cette étude, pour lesquels des données toxicologiques sont disponibles.

Parmi l'ensemble des produits identifiés, 4 présentent une toxicité aiguë supérieure à celle du toluène. Deux composés présentent un risque

Compounds GCMS	CAS	Concentration Equivalent toluène (ppbv) 9ppbv	Concentration Equivalent toluène (ppbv) 500ppbv	Toxicity (source ECHA (European Chemical Agency))						Valeur limite d'exposition, 8h, mg.m ⁻³ (source INRS)	
				asp. tox.	skin tox.	eye tox.	mut.	canc.	reprotox.	Tox. Aiguë	value
Aromatique											
TOLUENE	108-88-3	-	68.8 à 231.4	1	2				2		76.8
BENZENE	71-43-2	-	<.s.q.	1	2	2	1B	1A			3.25
ETHYLBENZENE	100-41-4	-	<.s.q.	1						4	88.4
BENZENE, 1,3-DIMETHYL-	108-38-3	-	<.s.q.		2					4	221
Oxygéné											
ALCOOL BENZYLIQUE											
BENZYL ALCOHOL	100-51-6	-	<.s.q.							4	44.2
BENZALDEHYDE	100-52-7	<.s.q. à 1.2	10.2 à 75.4							4	44.2
FORMIC ACID, PHENYLMETHYL ESTER	104-57-4	-	<.s.q.							4	-
PHTHALIC ANHYDRIDE	85-44-9	-	<.s.q.							4	6.1
BENZALDEHYDE, 2-METHYL-	529-20-4	-	<.s.q.							4	-
BENZYLE ACETATE	140-11-4	-	<.s.q.		2	2					-
Azoté											
BENZONITRILE	100-47-0	-	<.s.q.							4	-
PHENOL, 4-METHYL-2-NITRO-	119-33-5	-	<.s.q.		2	2					-
BENZENEMETHANOL, 4-NITRO-	619-73-8	<.s.q.	<.s.q.		2	2				4	-
BENZOIQUE ACID	65-85-0	-	12 à 22.8		2	1					-
PHENOL, 5-METHYL-2-NITRO-	700-38-9	-	<.s.q.		2	2				4	-
BENZALDEHYDE, 2-HYDROXY-5-NITRO	97-51-8	-	<.s.q.							4	-
4-HYDROXY-3-NITROBENZALDEHYDE	3011-34-5	-	<.s.q.		2	2					-
PHENOL, 2,4-DINITRO-	51-28-5	-	<.s.q.							3	-
PHENOL, 2-METHYL, 4,6-DINITRO-	534-52-1	-	<.s.q.	1	1	2				1	0.2
Aromatique polycyclique											
BENZENE, 1-METHYL-2-(PHENYLMETHYL)-	713-36-0	<.s.q.	<.s.q.		2	2					-
BENZYL BENZOATE	120-51-4	-	<.s.q.							4	-
Autres Cyclique											
2,5-FURANDIONE, DIHYDRO-3-METHYLENE-	2170-03-8	-	<.s.q.		2	2				4	-
P-BENZOQUINONE	106-51-4	-	<.s.q.		2	2				3	0.44
1,3,5-CYCLOHEPTATRIENE	544-25-2	<.s.q.	<.s.q. à 1.1	1	2	2				3	-
P-BENZOQUINONE, 2-METHYL	553-97-9	-	0.4 à 2.9		2	2				4	-
MALEIC ANHYDRE	108-31-6	-	<.s.q.	1	1	1				4	1
2-CYCLOPENTENE-1,4-DIONE	930-60-9	-	<.s.q.		1	1				4	-
2,5-DIPHENYL-1,4-BENZOQUINONE	844-51-9	<.s.q. à 1.8	0.5	1	1	2					-
Linéaire											
DIMETHYL ETHER	115-10-6	<.s.q.	<.s.q.								1920
ACIDE ACÉTIQUE	64-19-7	nq	nq		1						25
N-DECANOIC ACID	334-48-5	-	<.s.q.		2	2					-

Tableau 1.

Données toxicologiques des produits de dégradation du toluène pour deux concentrations en entrée du plasma (9 et 500 ppbv) : Asp/skin/eye : toxicité respiratoire/cutanée/œil (1- niveau élevé ; 2- niveau moyen) ; mut. : risque mutagène ; canc. : risque cancérigène ; reprotox : risque reprotoxique ; Tox. aiguë : toxicité aiguë (1- niveau très élevé ; 2- niveau élevé ; 3- niveau moyen ; 4- pas de toxicité).
<.s.q. : inférieur au seuil de quantification, nq : non quantifiable.

Toxicological data of by-products from toluene oxidation.

mutagène, parmi lesquels le benzène présente également un risque cancérigène (seulement détecté à forte concentration). On notera également que le produit final le plus concentré, le benzaldéhyde, présente une toxicité inférieure à celle du toluène. Bien que les concentrations en produits de dégradation soient très inférieures à la concentration initiale en toluène (de l'ordre du ppbv Eq.tol à 9 ppbv, de l'ordre de quelques dizaines de ppbv à 500 ppbv) et que les toxicités présentées soient des toxicités relatives à des expositions aiguës, ce résultat justifie la nécessité de maîtriser les cinétiques de dégradation pour dimensionner un procédé permettant l'oxydation la plus poussée des COV de l'air intérieur. Ce résultat justifie également le couplage du plasma froid à un procédé d'adsorption.

3.2. Taux d'abattement du toluène et formation du benzaldéhyde dans la décharge couronne

Le tableau 2 présente les efficacités de dégradation du toluène au passage du plasma froid pour différents paramètres opératoires (énergie spécifique, polarité) et environnementaux (concentration, humidité). Pour des concentrations représentatives de celles rencontrées dans les ambiances intérieures, en tension négative, les efficacités sont fortes, proches de 100 %.

Les paramètres opératoires et environnementaux ont une influence significative sur ces efficacités :

- Polarité de la décharge : Le nombre d'électrons produits dans une décharge

négative est beaucoup plus important que dans la décharge positive (Chen, 2002). La décharge négative est donc plus réactive ; ce qui explique que la concentration en ozone et le taux d'abattement en toluène sont supérieurs à ceux obtenus en tension positive, même si les réactions sont identiques pour les deux polarités. En tension positive, l'oxydation étant moins importante, les concentrations en benzaldéhyde sont plus importantes qu'en tension négative. À titre d'exemple, pour une concentration de 35,7 ppbv en entrée et une hygrométrie de 50 %, la concentration en benzaldéhyde en tension positive est de 1 ppbv Eq.tol. en sortie du plasma, alors qu'en tension négative, la concentration est inférieure au seuil de quantification.

- Énergie spécifique (Es) : L'augmentation de l'énergie spécifique a peu d'influence sur l'abattement en toluène, par contre elle permet de diminuer la concentration en benzaldéhyde en permettant une oxydation plus poussée. Alors que le benzaldéhyde est détecté pour une concentration en toluène de 8,2 ppbv, une énergie spécifique de 3,5 J.L⁻¹ et une humidité relative de 50 % ; il ne l'est pas dans les mêmes conditions et pour

des énergies spécifiques supérieures ou égales à 4,5 J.L⁻¹.

- Humidité Relative (HR) : on observe que l'augmentation de l'humidité de 0,1 à 40 % favorise la dégradation du toluène : dans ces gammes d'humidité, la formation de OH est favorisée ; or les OH sont très réactifs et interviennent dans l'ensemble des voies de dégradation identifiées précédemment. Cependant, de nombreuses études ont montré qu'une forte augmentation de l'humidité relative (au-delà de 50 %) mène au piégeage d'électrons (Guo *et al.*, 2010 ; Schiorlin *et al.*, 2009). Ce phénomène est la cause probable de la diminution d'efficacité aux fortes concentrations (500 ppbv) et à forte humidité.
- Concentration (C_{amont}) : l'augmentation de la concentration en toluène au-delà de 70 ppbv diminue le taux d'abattement et augmente la concentration en benzaldéhyde. Celle-ci est inférieure au seuil de quantification pour les concentrations inférieures à 70 ppbv, alors qu'elle est égale à 3,5 et 4 ppbv Eq.tol pour des concentrations d'entrée respectives de 70 et 500 ppbv.

C _{amont} (ppbv)	Polarité Négative						Polarité Positive					
	P (W)	Es (J.L ⁻¹)	HR (%)	C _{O3} (ppbv)	η (%)	C _{am} (ppb)	P (W)	E (J)	HR (%)	C _{O3} (ppb)	η (%)	
8,2	8,	3,5	50	5600	96,0 ±	8,2	3,5	1,	50	260	30 ± 12	
8,2	8,	3,5	70	5600	96,0 ±	8,2	5,3	2,	50	400	46 ± 8	
8,2	11	4,5	50	6100	98,2 ±	8,2	6,2	2,	50	455	37 ± 15	
8,2	14	5,7	50	7800	95,8 ±	8,2	7,2	2,	50	500	56 ± 11	
8,2	16	6,7	50	9100	98,7 ±	8,2	8,4	3,	50	550	62 ± 10	
35,7	8,	3,5	50	5600	95,0 ±	8,2	9,4	3,	50	590	44 ± 5	
70,3	8,	3,5	50	5600	81,9 ±	16,	8,4	6,	50	550	72 ± 10	
9	15	6,8	0,1	4600	69,8	35,	8,4	3,	50	550	39 ± 10	
9	15	6,8	40	11600	100	70,	8,3	3,	50	540	34 ± 12	
9	15	6,8	60	8800	100							
500	15	6,8	0,1	4600	49,2							
500	15	6,8	40	11600	85,9							
500	15	6,8	60	8800	64,0							

Tableau 2.
Efficacité de dégradation du toluène au passage de l'électrofiltre.
Removal efficiency of the non-thermal plasma.

Sachant que la concentration médiane en toluène dans l'air intérieur des résidences en France est de 3,18 ppbv avec un 95^e percentile de 22,63 ppbv (Kirchner *et al.*, 2006), il apparaît que la décharge couronne négative permet d'abattre plus de 95 % du toluène, avec une énergie spécifique inférieure à 6 J.L⁻¹ et une humidité relative comprise entre 40 et 70 %.

4. Adsorption

L'efficacité du charbon est déterminée en établissant les courbes de percée : l'adsorbant est placé en aval du plasma et est donc alimenté en continu en air chargé en composés issus de ce dernier (toluène résiduel, produits de dégradation, ozone). Lorsque l'adsorbant est vierge (début des essais), les polluants migrent de la phase gazeuse vers la phase solide, ce qui conduit à une diminution de la concentration en aval de l'adsorbant. Au cours du temps, l'adsorbant se charge en polluant jusqu'à saturation. L'adsorbant ne présente alors plus d'efficacité de traitement.

Concernant le toluène, une précédente étude (Ondarts *et al.*, 2013) a permis de confirmer les bonnes capacités d'un tel adsorbant pour l'élimination des COV. La quantité cumulée en toluène en sortie de l'adsorbant peut être réduite d'un facteur 4 (figure 5a). Un paramètre prépondérant est l'humidité : à 70 % d'humidité relative, la quantité cumulée en sortie d'adsorbant n'est alors réduite que d'un facteur 1,2. Ce résultat est en accord avec les nombreux résultats de littérature qui décrivent l'impact négatif de l'eau sur les capacités d'adsorption des charbons actifs, impact d'autant plus fort que la concentration en polluants est faible (Pei et Zhang, 2011).

Concernant l'ozone, les différents essais réalisés ont pu mettre en évidence des capacités d'adsorption non négligeables. Cependant, les cinétiques d'adsorption lentes conduisent à une fuite rapide d'ozone, de l'ordre de plusieurs dizaines de pourcents, suivi d'une lente saturation du support (figure 5b). Ce comportement est attribué à deux mécanismes d'adsorption de l'ozone sur le charbon actif : une réaction rapide d'oxydation du charbon se désactivant rapidement et une réaction catalytique présentant une désactivation lente. Ces mécanismes ont été modélisés avec succès suivant le modèle proposé par Alvarez *et al.* (2008). Cette modélisation alimentera le modèle aéraulique afin de rendre compte de l'efficacité à l'échelle du bâtiment du

procédé couplé.

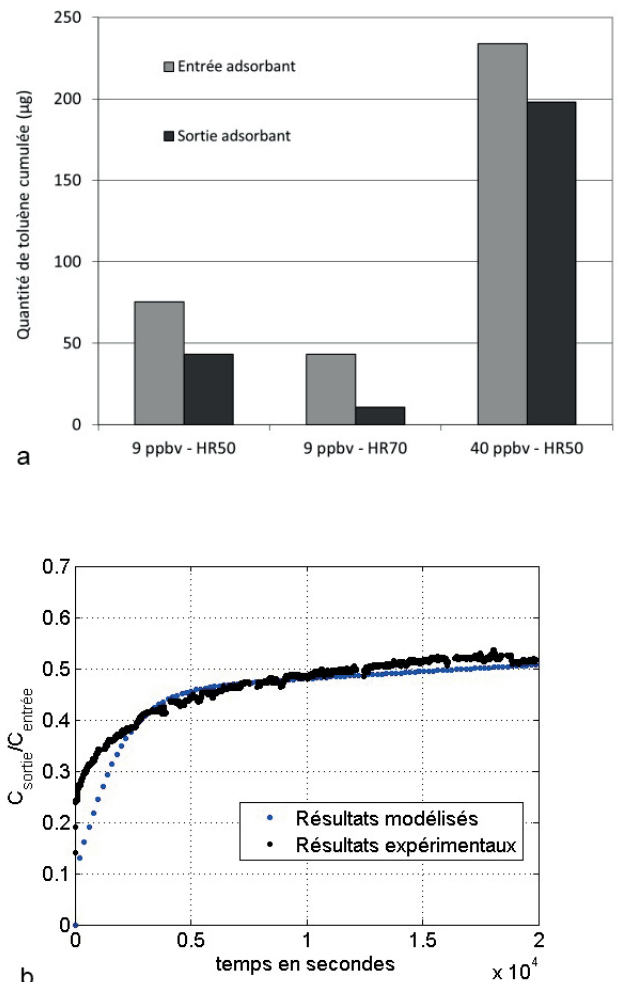


Figure 5..

- a - Quantité de toluène résiduel adsorbée par l'adsorbant en sortie du plasma (durée 6 h) ;
b - Courbe de percée de l'ozone sur le charbon actif (a : Camont = 570 ppbv, Q = 9,7 m3.h-1, mcharbon = 3,9 g).

a - Adsorbed amount of toluene at the plasma outlet; b- Breakthrough curves of ozone over granular activated carbon.

5. Conclusions, perspectives

La capacité des plasmas froids pour l'épuration conjointe des pollutions particulières et chimiques leur confère un potentiel très intéressant. Dans cette étude, l'efficacité de ce procédé pour la

dégradation du toluène, dans des gammes de concentration représentatives des concentrations de l'air intérieur, est démontrée. Des efficacités supérieures à 90 % ont pu être atteintes. Pour les faibles concentrations, un faible nombre de sous-produits, à l'état de trace, a pu être détecté. L'élimination de ces composés, ainsi que de l'ozone, reste cependant un enjeu majeur. L'utilisation de charbon actif permet de réduire de manière significative les concentrations en toluène résiduel et en ozone présents en sortie de plasma. Les cinétiques d'adsorption sont cependant lentes et laissent présager la nécessité de mettre en œuvre des quantités importantes d'adsorbant pour une élimination totale sur un temps de fonctionnement raisonnable. Or un plasma froid ne pourra être utilisé comme traitement d'air intérieur qu'à la seule condition de pouvoir décomposer l'ozone formé, de sorte à respecter les valeurs cibles définies par les organismes sanitaires. Diverses alternatives ont déjà été étudiées : Ondarts *et al.*, 2015 ont démontré

que l'utilisation de charbon actif présentant des propriétés structurales spécifiques (sous forme de fibre, par exemple) peut permettre l'obtention de cinétiques très supérieures à celles des charbons actifs en grains.

L'étape de modélisation à l'échelle du bâtiment doit permettre de déterminer l'efficacité et l'innocuité réelles du procédé dans un habitat. En fonction du dimensionnement de ce dernier, les performances et les coûts de mise en œuvre, notamment le coût énergétique, pourront être déterminés. Ces critères permettront de déterminer la pertinence de ce couplage pour l'épurateur de l'air intérieur.

*Recherche cofinancée par
l'Association des Pays de Savoie.*

Références

- Alvarez PM, Masa JF, Jaramillo J *et al.* (2008). Kinetics of Ozone Decomposition by Granular Activated Carbon, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, n° 47, p. 2545-2553.
- Byeon JH, Park JH, Jo YS *et al.* (2010). Removal of gaseous toluene and submicron aerosol particles using a dielectric barrier discharge reactor, *Journal of Hazardous Materials*, n° 175, p. 417-422.
- Chen J. (2002). Direct current corona-enhanced chemical reactions. Thèse, université du Minnesota.
- Fan X, Zhu T, Wan Y *et al.* (2010). Effects of humidity on the plasma-catalytic removal of low-concentration BTX in air, *Journal of Hazardous Materials*, n° 180, p. 616-621.
- Fan X, Zhu T, Wan Y *et al.* (2009). Removal of low-concentration BTX in air using a combined plasma catalysis system, *Chemosphere*, n° 75, p. 1301-1306.
- Guo Y, Liao X, Fu M *et al.* (2015). Toluene decomposition performance and NOx by-product formation during a DBD-catalyst process, *Journal of Environmental Sciences*, p. 187-194.
- Guo Y, Ye D, Chen K *et al.* (2006). Humidity effect on toluene decomposition in a wire-plate dielectric barrier discharge reactor, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, p. 237-249.
- Guo Y, Liao X, He J *et al.* (2010). Effect of manganese oxide catalyst on the dielectric barrier discharge decomposition of toluene, *Catalysis Today*, n° 153, p. 176-183.
- Harling AM, Glover DJ, Whitehead JC *et al.* (2008). Novel method for enhancing the destruction of environmental pollutants by the combination of multiple plasma discharges, *Environmental Science & Technology*, n° 42, p. 4546-4550.
- Huang H, Ye D, Leung D *et al.* (2011). Byproducts and pathways of toluene destruction via plasma-catalysis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, n° 336, p. 87-93.
- Kirchner S, Arenes JF, Cochet C *et al.* (2006). Observatoire de la qualité de l'air. Campagne nationale Logements État de la qualité de l'air dans les logements français. Rapport final, CSTB-AFSSSET, novembre, mise à jour mai 2007.
- Korachi M, Turan Z, Senturk K *et al.* (2009). An investigation into the biocidal effect of high voltage AC/DC atmospheric corona discharges on bacteria, yeasts, fungi and algae, *Journal of Electrostatics*, n° 78, p. 685.

- Li D, Yakushiji D, Ohkubo T *et al.* (2002). Decomposition of toluene by streamer corona discharge with catalyst, *Journal of electrostatic*, n° 55, p. 311-319.
- Lillo-Rodenas MA, Cazorla-Amoros D. (2011). Benzene and toluene adsorption at low concentration on activated carbon fibres. *Adsorption*, n° 17, p. 473-481.
- Lucas JP, Ramalho O, Kirchner S *et al.* (2009). État de la ventilation dans le parc de logement français, Observatoire de la qualité de l'air intérieur – CSTB Division Santé.
- Mainelis G, Adhikari A, Willeke K *et al.* (2002). Collection of airborne microorganisms by a new electrostatic precipitator, *Journal of Aerosol Science*, n° 33, p. 1417-1432.
- Mista W, Kacprzyk R. (2008). Decomposition of toluene using non-thermal plasma reactor at room temperature, *Catalysis Today*, n° 137, p. 345-349.
- Mosqueron L, Nedellec V. (2002). Hiérarchisation sanitaire des paramètres mesurés dans les bâtiments. s.l. : Rapport de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur.
- Mosqueron L, Nedellec V. (2010). Hiérarchisation sanitaire des paramètres d'intérêt pour l'observatoire de la qualité de l'air intérieur : application aux phtalates, parafines chlorées à chaîne courte, organo-étains, alkyl phénols et retardateurs de flamme bromés. Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur.
- Ondarts M, Gonze E, Outin J *et al.* (2013). Procédé d'épuration de l'air intérieur par couplage électrofiltration-adsorption. Récents Progrès en Génie des Procédés. *SFGP*, n° 104.
- Ondarts M, Outin J, Reinert L *et al.* (2015). Removal of ozone by activated carbons modified by oxidation treatments, *The European Physical Journal Special Topics*, n° 224, p. 1995-1999.
- Pei J, Zhang J. (2011). On the performance and mechanisms of formaldehyde removal by chemi-sorbents, *Chemical Engineering Journal*, n° 167, p. 59-66.
- Schiorlin M, Marotta E, Rea M *et al.* (2009). Comparison of toluene removal in air at atmospheric conditions by different corona discharges, *Environmental Science & Technology*, n° 43, p. 9386-9392.
- Subrahmanyam C, Magureanu M, Renken A *et al.* (2006). Catalytic abatement of volatile organic compounds assisted by non-thermal plasma. Part 1. A novel dielectric barrier discharge reactor containing catalytic electrode, *Applied Catalysis B: Environmental*, n° 65, p. 150-156.
- Van Durme J, Dewulf J, Sysman W *et al.* (2007). Abatement and degradation pathways of toluene in indoor air by positive corona discharge, *Chemosphere*, n° 68, p. 1821-1829.
- Vanderbroucke AM, Morent R, De Geyter N *et al.* (2011). Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement, *Journal of Hazardous Materials*, n° 195, p. 30-54.
- Villot A. « Filtration par électro-précipitation des gaz issus de la gazéification de la biomasse à haute température (300-1000 °C) », thèse, université de Savoie.
- Xu Y, Zheng C, Liu Z *et al.* (2013). Electrostatic precipitation of airborne bio-aerosols, *Journal of Electrostatics*, n° 71, p. 204-207.
- Yao M, Mainelis G, An HR. (2005). Inactivation of microorganisms using electrostatic fields, *Environmental Science and Technology*, n° 39, p. 3338-3344.
- Zuraimi MS, Tham KW. (2009). Reducing particle exposures in a tropical office building using electrostatic precipitators. *Building and Environment*, n° 44, p. 2475-2485.