



HAL
open science

Filtration des nanoparticules:un problème de taille?

Guillaume Mouret, Dominique Thomas, Sandrine Callé-Chazelet, Denis Bemer, Michel B. Attoui

► **To cite this version:**

Guillaume Mouret, Dominique Thomas, Sandrine Callé-Chazelet, Denis Bemer, Michel B. Attoui. Filtration des nanoparticules:un problème de taille?. 1ères Journées Filtration des Aérosols, Jun 2007, Nancy, France. pp.C11. hal-00874470

HAL Id: hal-00874470

<https://hal.science/hal-00874470>

Submitted on 17 Oct 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

FILTRATION DES NANOPARTICULES: UN PROBLEME DE TAILLE?

G. MOURET ^a, D. THOMAS ^a, S. CALLE-CHAZELET ^a, D. BEMER ^b, M.B. ATTOUI ^c,

(a) Nancy-Université/LSGC/CNRS - 1 rue Grandville - BP 20451 - 54001 Nancy Cedex, France
guillaume.mouret@ensic.inpl-nancy.fr, dominique.thomas@ensic.inpl-nancy.fr
sandrine.calle@ensic.inpl-nancy.fr

(b) INRS - Ingénierie des Procédés - Avenue de Bourgogne - 54501 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex, France
denis.bemer@inrs.fr

(c) Département de Physique - Université Paris XII - Val de Marne - 94010 Créteil, France
attoui@univ-paris12.fr

Résumé. Wang et Kasper ont développé en 1991 une théorie selon laquelle l'efficacité des filtres serait susceptible de diminuer en-dessous de 10 nm en raison du rebond thermique des particules à la surface des fibres. Des essais réalisés sur grilles métalliques avec des particules de cuivre entre 4 et 30 nm, à 5, 10 et 15 cm/s, ne montrent pourtant pas d'écart significatif avec les théories classiques. Au-delà de ce résultat, cette étude démontre également la grande complexité de telles mesures et qu'une imparfaite maîtrise des conditions expérimentales peut conduire à la conclusion d'un effet de rebond thermique.

Mots Clés : Filtration, Nanoparticules, Rebond Thermique.

INTRODUCTION

Le développement spectaculaire des nanotechnologies ces dernières années a rendu la question de la filtration des nanoparticules plus que jamais d'actualité. D'autant qu'à la vue des différents travaux de la littérature, la réponse à ce sujet reste incertaine. En effet, certaines équipes [1-3] auraient observé une baisse d'efficacité des filtres testés en-dessous d'un certain diamètre, se rapprochant dès lors de la théorie du rebond thermique énoncée par Wang et Kasper en 1991 [4], tandis que d'autres [5-9], la majorité, ne trouvent pas d'écart significatif avec les théories classiques de la filtration [10]. Forts de ce constat, nous avons à notre tour développé un montage expérimental afin d'étudier le comportement de différents filtres à fibres vis-à-vis des aérosols ultrafins et ainsi valider ou infirmer certains résultats cités précédemment. Nous décrivons dans un premier temps ce banc d'essai, en insistant ensuite sur les vérifications nécessaires à chaque étape de cette étude et les précautions à prendre avant chaque série de mesure afin de ne pas aboutir à des conclusions erronées. Enfin, les perméances obtenues avec des grilles métalliques pour différentes vitesses de filtration sont présentées et comparées aux valeurs théoriques déterminées à partir de l'équation de Cheng et Yeh [11] (issue des travaux de Stechkina et Fuchs [12]), habituellement utilisée pour ce type de média dans le domaine diffusionnel (la diffusion brownienne étant le mécanisme de filtration prépondérant pour les particules inférieures à 100 nm) :

$$\eta = 2,7 Pe^{-2/3}$$

avec η , l'efficacité unitaire de fibre et Pe , le nombre de Péclet.

MATERIEL ET METHODES

Montage Expérimental

Le banc d'essai utilisé, représenté figure 1, est conçu en inox DN25 et peut être décomposé en trois parties : i) la génération de particules nanométriques, ii) la sélection d'un diamètre donné afin d'obtenir un aérosol monodispersé, iii) la détection et le comptage des particules en aval et en amont du média testé (le rapport entre les deux valeurs de concentration mesurée donnant la perméance P).

Chacune des trois phases présente ses propres spécificités et peut conduire à des erreurs de mesures et d'interprétation (cf. § Artéfacts de Mesure).

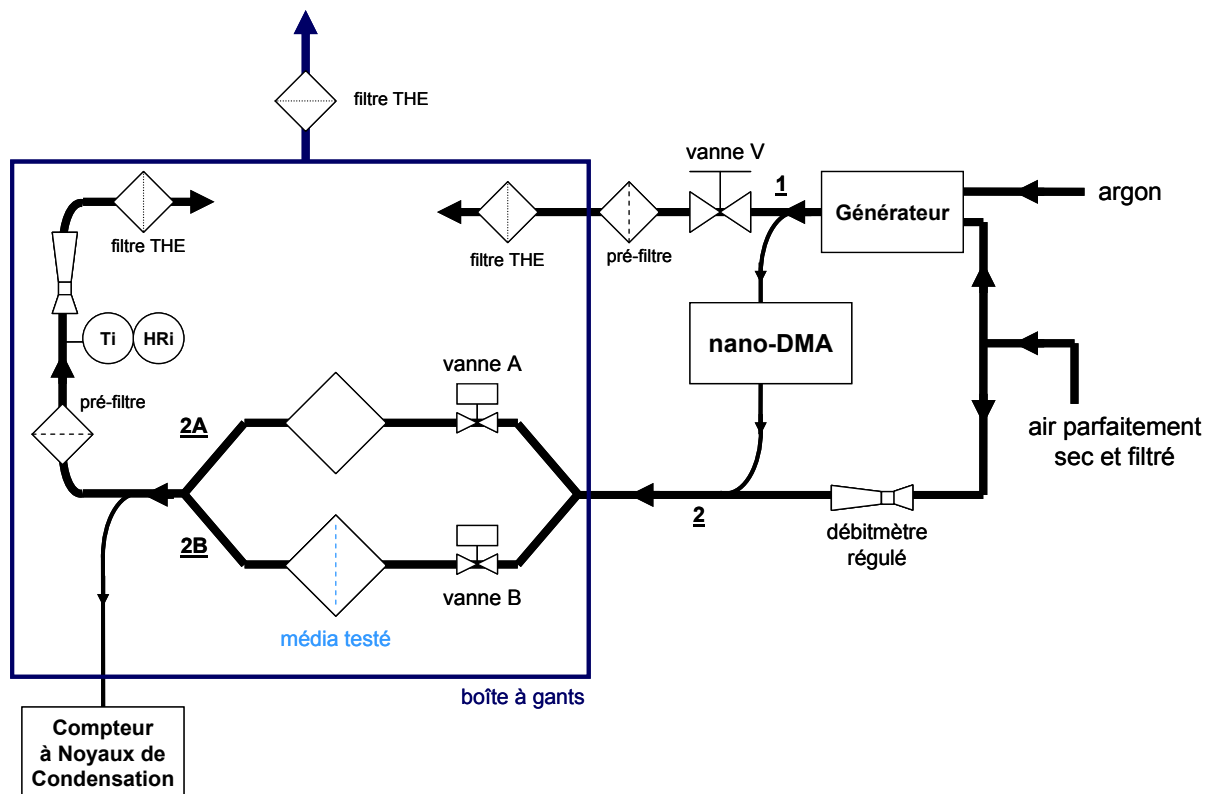


Figure 1 - Banc d'essai de filtration des nanoparticules

Les porte-filtres ont un diamètre de 60 mm. Afin de s'affranchir d'un effet d'épaisseur qui pourrait masquer un éventuel rebond thermique, les filtres testés sont constitués de deux grilles inox dont les caractéristiques sont rassemblées dans le tableau 1 :

Tableau 1 - Caractéristiques physiques des 2 grilles testées

		grille inox 75	grille inox 150
diamètre de fil	μm	50	100
ouverture de maille	μm	75	150
compacité α	/	0,314	0,314

Compte tenu de la toxicité fortement suspectée des nanoparticules [13] et de l'absence totale de réglementation, le principe de précaution prévaut ; c'est la raison pour laquelle une partie du banc a été intégrée dans une boîte à gants. Ceci constitue certes une contrainte supplémentaire mais assure une barrière physique entre les nanoparticules et le milieu extérieur, en plus des filtres moyenne et très haute efficacité installés en bout de conduites. L'ensemble est de plus placé sous armoire ventilée.

Génération d'Aérosols Nanométriques

Différentes technologies existent pour la production de nanoparticules. Le générateur utilisé pour cette étude est le GFG-1000 de Palas® [14], fonctionnant par décharge électrique entre deux électrodes sous flux d'argon. La figure 2 donne les distributions granulométriques obtenues pour des électrodes de cuivre (réalisées au laboratoire) et des électrodes de graphite (commercialisées avec l'appareil).

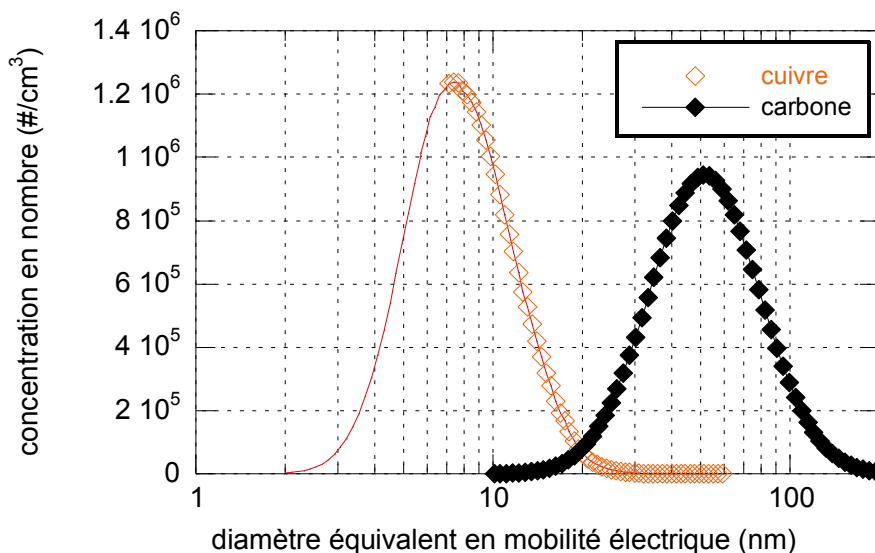


Figure 2 - Distributions granulométriques obtenues à partir du Palas[®] GFG-1000 à une fréquence d'étincelle de 300Hz, et des pressions d'air et d'argon de 1 bar, mesurées à l'aide d'un SMPS 3936 de chez TSI[®]. (pour le cuivre, la distribution a été extrapolée en-dessous de 7 nm en supposant une distribution log-normale)

Pour des conditions opératoires identiques, les particules produites avec les électrodes de cuivre se situent totalement dans le domaine nanométrique (taille inférieure à 30 nm), contrairement aux électrodes de graphite dont une partie de la distribution est submicronique.

Sélection d'un Aérosol Monodispersé

Afin d'obtenir un aérosol monodispersé, une sélection de diamètre est opérée à partir d'un nano-DMA TSI[®] 3080. Une surpression dans la conduite 1 est créée par la vanne manuelle V et permet l'envoi d'un débit de 1,5 L/min de l'aérosol généré dans le sélecteur (dépourvu de pompe autonome). Les particules en sortie de DMA ne sont pas re-neutralisées et sont donc monochargées positivement.

Détection et Comptage

Le détecteur utilisé pour compter les particules en sortie des conduites 2A et 2B est un CNC (compteur à noyaux de condensation) TSI[®] 3022A. La limite basse de détection de ce compteur telle qu'elle est usuellement définie (efficacité de détection de 50 %) est de 7 nm. Néanmoins, cet appareil possède une probabilité de détection non nulle jusque 3 nm environ. Dans la mesure où nous réalisons toujours un rapport entre deux valeurs de concentration (égal à la perméance P), on peut légitimement supposer que l'effet de cette efficacité de comptage est nul. Celle-ci n'a donc pas d'influence sur nos résultats.

Protocole Opératoire

La configuration en « double-conduite » de notre banc a été choisie suite aux travaux de Heim [7] ayant démontré qu'il s'agissait là de la disposition la plus adaptée à l'étude de la filtration des particules ultrafines, et qui présente notamment l'avantage de n'utiliser qu'un seul et même détecteur pour mesurer les concentrations en amont et en aval du filtre testé, réduisant ainsi les problèmes d'artefacts expérimentaux provoqués par l'emploi de 2 CNC différents. La perméance des médias testés a donc été établie de la manière suivante : pour un diamètre d_p donné, vanne A ouverte et vanne B fermée, la concentration en sortie de la conduite 2A (C_{amont}) est suivie durant 60 secondes. Puis les positions des vannes sont inversées (A est fermée et B ouverte) et la concentration en sortie de la conduite 2B (C_{aval}) est à son tour mesurée pendant 1 minute. La perméance P du média pour le diamètre d_p est alors égale au rapport entre C_{aval} et C_{amont} . Un nouveau diamètre d_p est sélectionné, une

nouvelle concentration amont mesurée, et ainsi de suite... Cependant, afin de pallier à des incertitudes de mesure plus grandes, dues aux performances réduites du CNC et à des concentrations en sortie de DMA plus faibles, la démarche suivie pour les diamètres inférieurs à 7 nm est quelque peu différente et s'inspire de la norme EN 779 [15]. P est en fait triplée en mesurant 2 fois, alternativement, C_{amont} et C_{aval} , comme indiqué figure 3 :

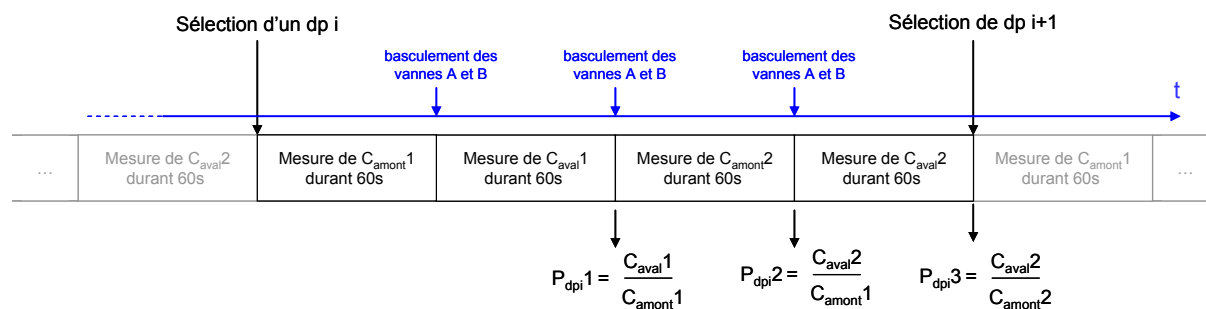


Figure 3 - Mesure de perméance pour les diamètres inférieurs à 7 nm

Enfin, dans un souci de répétabilité et de reproductibilité des résultats, chacune des séries de mesures décrites ci-dessus a été réalisée trois fois, à des jours et distributions granulométriques de départ différents. Les valeurs de P présentées par la suite sont donc la moyenne de trois mesures pour les diamètres supérieurs à 7 nm et jusqu'à neuf mesures pour les diamètres inférieurs à 7 nm.

ARTEFACTS DE MESURE

Argon et Sélection

Un facteur important pouvant être source d'erreur est lié à la présence d'argon, inhérente à l'utilisation du générateur d'aérosols GFG-1000, dans le flux échantillonné par le nano-DMA. En effet, TSI® préconise, pour une sélection optimale du diamètre souhaité, un débit d'accompagnement (sheath air) égal à 10 fois le débit d'échantillon prélevé, soit ici 15 L/min. Le sheath air est un débit de recirculation en boucle du volume d'air du DMA régulé par un débitmètre massique interne à l'appareil. Ce dernier a été initialement étalonné pour de l'air et non pour un mélange air/argon. Or dans nos conditions de fonctionnement (paramètres opératoires du Palas® GFG-1000 : $P_{\text{air}} = 1$ bar, $P_{\text{Ar}} = 1$ bar) la proportion d'argon est d'environ 15 %_{vol.}. Une mauvaise régulation, liée à une mesure erronée du débit de sheath air, est loin d'être anodin puisqu'un débit réel plus important que prévu a pour conséquence la sélection d'un diamètre de particules plus petit que celui paramétré et désiré. Afin d'estimer l'incertitude sur la taille des particules sélectionnées, des mesures ont été entreprises afin de déterminer le débit réel (sheath air) circulant dans l'appareil pour différentes consignes et l'incidence sur la taille des particules sélectionnées (tableau 2).

Tableau 2 - Influence des 15%_{vol.} d'argon présents dans l'aérosol sur le débit de sheath air et le diamètre sélectionné

sheath air			diamètre calculé des particules sortant lors d'une consigne de :		
consigne	débit affiché	débit mesuré	5 nm	10 nm	20 nm
<i>L/min</i>	<i>L/min</i>	<i>L/min</i>	<i>nm</i>	<i>nm</i>	<i>nm</i>
8	8	8,8	4,8	9,5	19
10	10	11,1	4,7	9,4	18,9
11	11	12,2	4,7	9,4	18,9
13	13	14,5	4,7	9,4	18,8
15	13,4	15	5	10	20

L'écart entre la taille des particules attendue en sortie de DMA et la taille réelle, estimée par calcul, peut atteindre plus de 6%.

Modes de Comptage du CNC

Selon leur concentration, le CNC 3022 va déterminer différemment la quantité de particules (figure 4). En-dessous de 10^4 particules/cm³, la détection s'opère en single-count mode, c'est-à-dire que chaque particule est comptée individuellement : une correction est toutefois apportée au-dessus de 10^3 particules/cm³ pour tenir compte de la coïncidence de plusieurs particules devant le photodétecteur. Au-delà de 10^4 particules/cm³, l'instrument estime, davantage qu'il ne détecte, la concentration en particules à partir des calibrations dont il a fait l'objet [16, 17] : c'est le photometric mode.

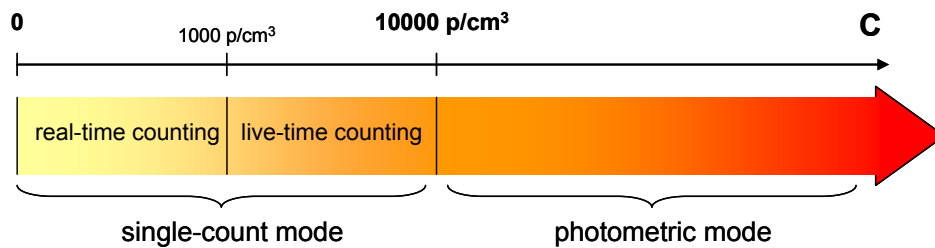


Figure 4 – Les différents modes de comptage du CNC 3022A

Des problèmes peuvent survenir lorsque C_{amont} et C_{aval} ne sont pas évaluées dans le même mode de comptage : la figure 5 montre le résultat expérimental d'un tel cas de figure. Les valeurs de perméances mesurées entre 15 et 25 nm sont clairement décalées et ne suivent pas la tendance pourtant bien marquée par les autres points. Ceci est dû au fait que les C_{amont} ont été déterminées en mode photométrique alors que les C_{aval} étaient inférieures à 10^4 particules/cm³ et donc obtenues en single-count mode. Remesurées dans des modes de comptage identiques (par dilution de l'aérosol), les trois points retrouvent une valeur cohérente (représentés par des croix sur la figure 5).

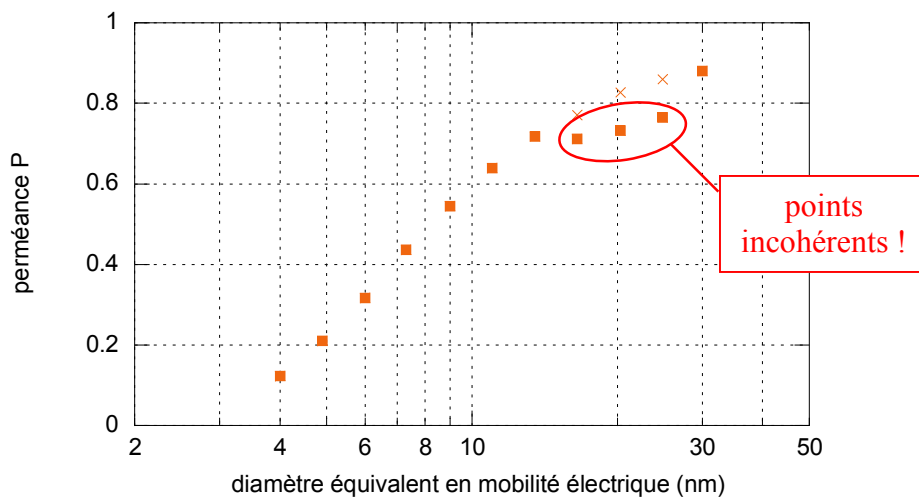


Figure 5 – Mesure de P : influence du mode de comptage du CNC

Ainsi, que ce soit lors de la sélection d'un diamètre de particules par le nano-DMA ou lors de la détection de ces particules par le CNC, l'appareillage usité peut engendrer un certain nombre d'erreurs à l'insu de l'expérimentateur non averti.

Artéfacts liés au Banc d'Essai

La configuration en « double-conduite » préconisée par Heim [7] suppose que les deux conduites soient parfaitement identiques. Or, des écarts ont été mesurés : l'emplacement des différents éléments constitutifs des conduites (longueurs droites, porte-filtres, jonction Y) a été modifié et l'ensemble mis parfaitement à la terre afin de réduire ces écarts. Malgré cela, les deux conduites présentent encore une légère différence. Le rapport R (figure 6), égal à la concentration en sortie de 2A sur celle en sortie de 2B en l'absence de filtre, n'est pas strictement de 1.

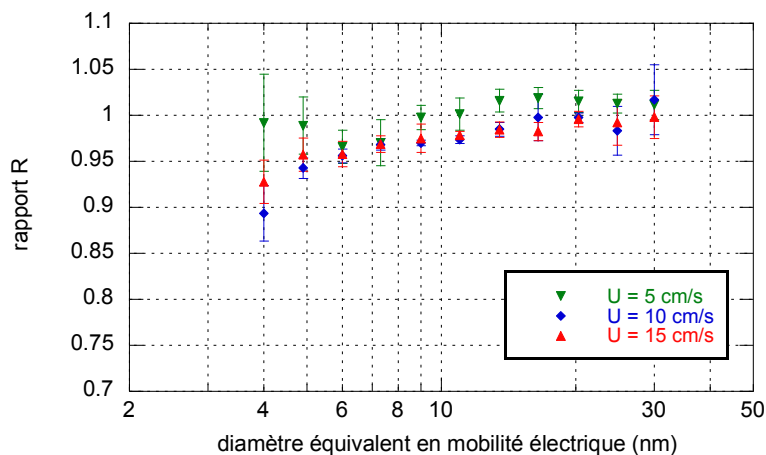


Figure 6 – Evolution du rapport R en fonction de la taille des particules et de la vitesse de filtration

Bien que l'écart n'excède pas 10 %, cela peut toutefois avoir des conséquences spectaculaires sur les résultats obtenus et leur interprétation. Ainsi sont représentées figure 7, à titre d'illustration, deux séries de résultats pour lesquelles les conclusions auraient pu être erronées.

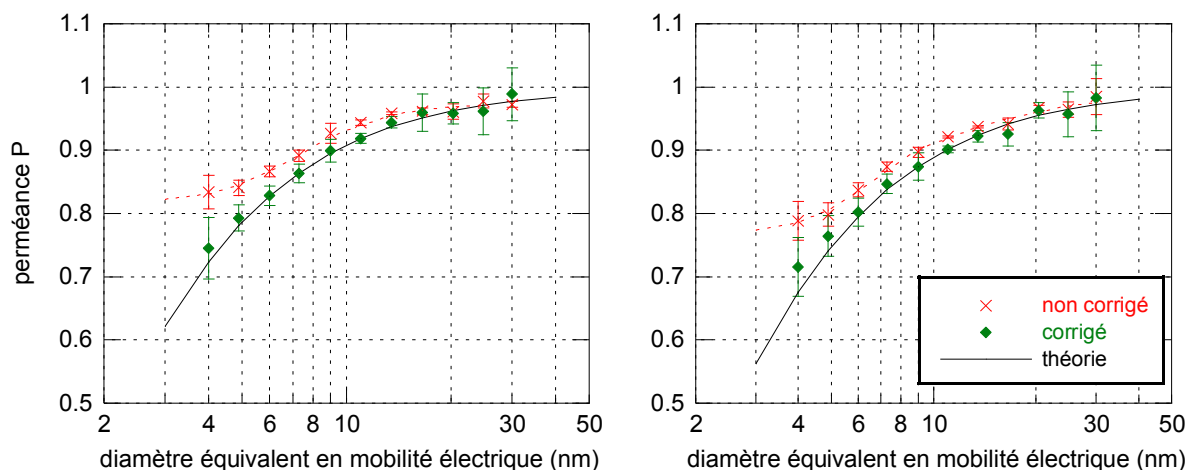


Figure 7 – Impact du rapport R sur les points expérimentaux
(à gauche : grille inox 150, 10 cm/s - à droite : grille inox 75, 15 cm/s)

Les courbes « non-corrigées » présentent un point d'inflexion très net aux alentours de 5 nm. Par conséquent, sans multiplication de la perméance mesurée P par le rapport R, il aurait été facile de l'attribuer au phénomène de rebond thermique, à l'image des résultats de Ichitsubo et al. [1] ; à plus forte raison en comparant les points expérimentaux « bruts » à la courbe théorique obtenue (en ne considérant que la diffusion brownienne) à partir de l'expression de Cheng et Yeh. Après correction de P par R, nos valeurs de perméance sont en parfait accord avec les points théoriques.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les grilles inox ont été testées à trois vitesses de filtration différentes : 5, 10 et 15 cm/s. La figure 10 présente les perméances expérimentales et théoriques (en trait continu) de chacune des 2 grilles vis-à-vis de particules de cuivre, entre 4 et 30 nm. Afin de ne pas alourdir les figures, les valeurs de perméance P présentées sont uniquement les valeurs corrigées.

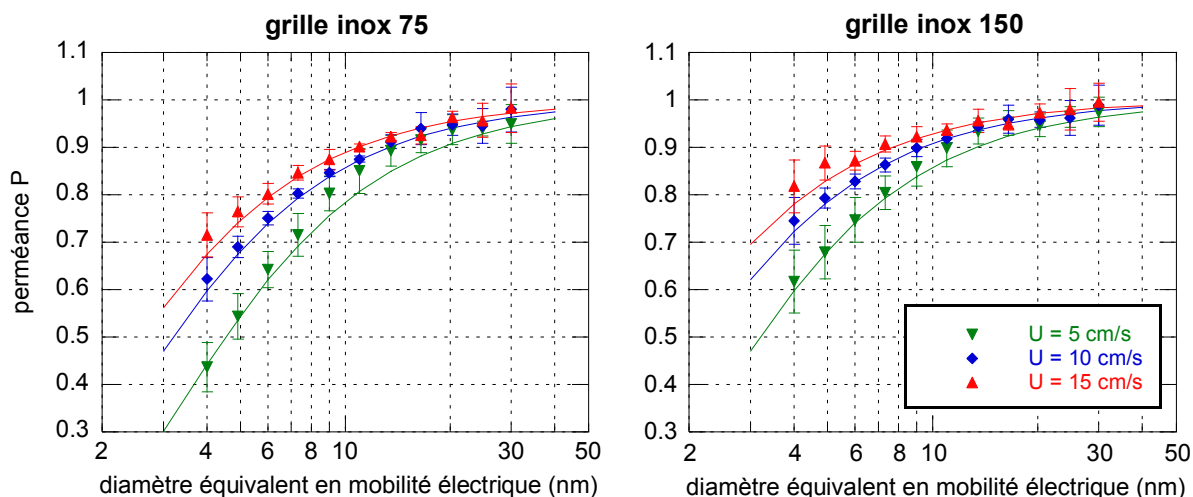


Figure 8 – Perméances des grilles inox 75 et inox 150 entre 4 et 30 nm

Plus les particules sont petites, plus l'efficacité des grilles est grande. De même, plus la vitesse de filtration est élevée, et plus la perméance est importante. Enfin, si elles restent de piètres médias, la grille inox 75 s'avère, à conditions opératoires identiques, plus efficace que la grille inox 150, ce qui est logique compte tenu du diamètre de fibres et de l'ouverture de maille plus faibles.

Ces conclusions sont conformes à ce qui est classiquement observé pour des tailles de particules plus importantes. Par ailleurs, il existe un très bon accord théorie-expériences, et ce malgré la charge de nos particules.

CONCLUSION

Dans cette étude, aucun phénomène de rebond thermique n'a pu être observé entre 4 et 30 nm. La filtration des nanoparticules ne semble donc pas être un problème de taille au sens où l'entendent Wang et Kasper [4]. C'est en revanche, comme il l'a été montré, une étude particulièrement délicate à mener, malgré une apparente simplicité du principe de fonctionnement (génération, sélection, détection). Des facteurs d'erreurs possibles, nombreux et insidieux, peuvent se répercuter sur l'exploitation des données et conduire à des conclusions totalement erronées, comme l'observation d'une fausse augmentation de la perméance en-dessous de 5 nm. Cette complexité quelque peu « cachée » pourrait en partie expliquer les observations de rebond thermique avancées par certains auteurs de la littérature, et réfutées par d'autres travaux. Pour l'heure, nos efforts se poursuivent tant sur le plan théorique qu'expérimental. Il conviendrait notamment d'étudier les performances de nos grilles vis-à-vis de particules neutres afin de quantifier et modéliser les influences respectives de la diffusion brownienne et d'éventuels effets électrostatiques dus à la charge de la particule. L'étude de leur comportement vis-à-vis d'autres types de particules (produites à partir d'un générateur à fil chaud par exemple [18]) est également prévue.

REFERENCES

- [1]. Ichitsubo H., Hashimoto T., Alonso M. and Kousaka Y., Penetration of Ultrafine Particles and Ion Clusters through Wire Screens, *Aerosol Science and Technology*, 24, pp. 119-127 (1996)
- [2]. Balazy A., Podgorski A. and Gradon L., Filtration of Nanosized Aerosol Particles in Fibrous Filters. I - Experimental Results, *Journal of Aerosol Science*, 35, S2, pp. 967-968 (2004)
- [3]. Kim C.S., Bao L., Okuyama K., Shimada M. and Niinuma H., Filtration Efficiency of a Fibrous Filter for Nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 8, pp. 215-221 (2006)
- [4]. Wang H.-C. and Kasper G., Filtration Efficiency of Nanometer-Size Aerosol Particles, *Journal of Aerosol Science*, 22, 1, pp. 31-41 (1991)
- [5]. VanOsdell D.W., Liu B.Y.H., Rubow K.L. and Pui D.Y.H., Experimental Study of Submicrometer and Ultrafine Particle Penetration and Pressure Drop for High Efficiency Filters, *Aerosol Science and Technology*, 12, pp. 911-925 (1990)
- [6]. Alonso M., Kousaka Y., Hashimoto T. and Hashimoto N., Penetration of Nanometer-Sized Aerosol Particles through Wire Screen and Laminar Flow Tube, *Aerosol Science and Technology*, 27, pp. 471-480 (1997)
- [7]. Heim M., Mullins B.J., Wild M., Meyer J. and Kasper G., Filtration Efficiency of Aerosol Particles below 20 Nanometers, *Aerosol Science and Technology*, 39, pp. 782-789 (2005)
- [8]. Kim S.C., Harrington M.S. and Pui D.Y.H., Experimental Study of Nanoparticles Penetration through Commercial Filter Media, *Journal of Nanoparticle Research*, 9, pp. 117-125 (2007)
- [9]. Michielsen N. and Mercier F., Mesure de l'Efficacité de Filtration des Particules Nanométriques in 22^{ème} Congrès Français des Aérosols, Paris (2006)
- [10]. Brown R.C., *Air Filtration : an Integrated Approach to the Theory and Applications of Fibrous Filters*, Pergamon Press - Oxford (1993)
- [11]. Cheng Y.S. and Yeh H.C., Theory of a Screen-Type Diffusion Battery, *Journal of Aerosol Science*, 11, pp. 313-320 (1980)
- [12]. Stechkina I.B. and Fuchs N.A., Studies on Fibrous Aerosol Filters - I / Calculation of Diffusional Deposition of Aerosols in Fibrous Filters, *Annals of Occupational Hygiene*, 9, pp. 59-64 (1966)
- [13]. Borm P.J.A., Robbins D., Haubold S., Kuhlbusch T., Fissan H., Donaldson K., Schins R.P.F., Stone V., Kreyling W., Lademann J., Krutmann J., Warheit D. and Oberdorster E., The Potential Risks of Nanomaterials : a review carried out for ECETOC, *Particle and Fibre Toxicology*, 3, 11 (2006)
- [14]. Helsper C., Mölter W., Löffler F., Wadenpohl C., Kaufmann S. and Wenninger G., Investigations of a New Aerosol Generator for the Production of Carbon Aggregate Particles, *Atmospheric Environment*, 27A, 8, pp. 1271-1275 (1993)
- [15]. Norme EN 779 : Particulate Air Filters for General Ventilation - Determination of the Filtration Performance, (1998)
- [16]. Agarwal J.K. and Sem G.J., Generating Submicron Monodisperse Aerosols for Instrument Calibration, *TSI Quarterly*, 4, 2, pp. 3-8 (1978)
- [17]. Pollak L.W. and Metnieks A.L., New Calibration of Photoelectric Nucleus Counters, *Pure and Applied Geophysics*, 43, pp. 285-301 (1959)
- [18]. Peineke C., Attoui M.B. and Schmidt-Ott A., Using a Glowing Wire Generator for the Production of Charged, Uniformly Sized Nanoparticles at High Concentrations, *Journal of Aerosol Science*, 37, 12, pp. 1651-1661 (2006)