



**HAL**  
open science

## Étude cinétique, à l'échelle de la ppb, des sous-produits formés durant l'oxydation photocatalytique du toluène

Olivier Debono, Frederic Thevenet, Valérie Hequet, C. Raillard, Laurence Le Coq, Nadine Locoge

► **To cite this version:**

Olivier Debono, Frederic Thevenet, Valérie Hequet, C. Raillard, Laurence Le Coq, et al.. Étude cinétique, à l'échelle de la ppb, des sous-produits formés durant l'oxydation photocatalytique du toluène. *Pollution Atmosphérique : climat, santé, société*, 2011, 211, pp.305-312. hal-02363096

**HAL Id: hal-02363096**

**<https://hal.science/hal-02363096v1>**

Submitted on 18 Nov 2019

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

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

# Étude cinétique, à l'échelle de la ppb, des sous-produits formés durant l'oxydation photocatalytique du toluène

## Kinetic investigations of by-products formed during photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels

Olivier DEBONO<sup>1,2,3</sup>, Frédéric THÉVENET<sup>1,2</sup>, Valérie HÉQUET<sup>3</sup>,  
Cécile RAILLARD<sup>3</sup>, Laurence LE COQ<sup>3</sup>, Nadine LOCOGE<sup>1,2</sup>

### Résumé

L'oxydation photocatalytique (OPC) est une technique développée pour l'élimination des composés organiques volatils (COV) présents dans l'air intérieur. L'originalité de ces travaux réside dans l'étude des performances de l'OPC dans des conditions expérimentales reproduisant l'air intérieur en termes de niveaux de concentrations en COV et d'humidité relative. Le toluène a été retenu comme composé modèle. L'oxydation de ce composé a été suivie en conditions statiques pendant 12 h afin d'étudier : (i) sa cinétique d'oxydation ; (ii) la formation/disparition des intermédiaires réactionnels et sous-produits. L'étude a été réalisée pour des concentrations initiales en toluène comprises entre 50 et 800 ppb, à la fois en air sec et en air humide (50 % RH).

Dix-sept intermédiaires réactionnels ont été détectés et quantifiés en phase gazeuse (benzaldéhyde, crésols, aldéhydes, cétones...). Leurs profils temporels permettent de comparer le mécanisme réactionnel de l'OPC du toluène à l'échelle de la ppm (littérature classique) et à l'échelle de la ppb (cette étude). Ces profils temporels montrent clairement que certains des intermédiaires, tels que l'acétaldéhyde ou l'acroléine, peuvent soit disparaître avec une cinétique très lente, soit s'accumuler dans l'air. En outre, la présence d'eau, bien qu'elle accélère l'oxydation du toluène, n'induit pas d'effet notable sur la nature des intermédiaires réactionnels. L'ensemble de ces résultats justifie de conduire à l'avenir les études d'OPC à des concentrations correspondant à l'air intérieur afin de tirer des conclusions fiables sur les performances et le comportement des systèmes de traitement d'air par photocatalyse.

### Mots-clés

Traitement de l'air. Oxydation photocatalytique (OPC). Toluène. Sous-produits.

1. Université Lille Nord-de-France – F-59000 Lille – France – [frederic.thevenet@mines-douai.fr](mailto:frederic.thevenet@mines-douai.fr)

2. École des Mines de Douai – Département Chimie et Environnement – 941, rue Bourseul – F-59500 Douai – France.

3. École des Mines de Nantes – UMR CNRS 6144 GEPEA – Département Systèmes Énergétiques et Environnement – 4, rue Kastler – BP 20722 – F-44307 Nantes Cedex 3 – France.

## Abstract

Photocatalytic oxidation (PCO) is a technique developed for the removal of volatile organic compounds (VOC) in indoor air. The originality of this work is to investigate PCO performances under experimental conditions equivalent to indoor air in terms of VOC concentrations and relative humidity. Toluene was chosen as the model compound. Oxidation of this compound was followed in static conditions for 12 h to study: (i) oxidation kinetics, (ii) formation/disappearance of reaction intermediates and by-products. Experiments were conducted with initial concentrations of toluene ranging from 50 to 800 ppb, both under dry air and under wet air (50% RH).

Seventeen reaction intermediates were detected and quantified in the gas phase (benzaldehyde, cresols, aldehydes, ketones...). Their temporal profiles are used to compare the reaction mechanism of toluene PCO at ppm level (classical literature) and at ppb level (this study). These temporal profiles clearly show that some intermediates, such as acetaldehyde and acrolein, can either disappear with slow kinetics or accumulate in the air. In addition, the presence of water vapor, although it accelerates toluene oxidation, does not induce significant effect on the nature of reaction intermediates. All these results lead to the justification for future studies of PCO to select typical indoor air concentrations in order to draw reliable conclusions about the performance and behavior of the systems of air treatment by photocatalysis.

## Keywords

Air treatment. Photocatalytic oxidation (PCO). Toluene. By-products.

## 1. Introduction

L'homme passe plus de 80 % de son temps dans des environnements intérieurs. C'est pourquoi la qualité de l'air intérieur est une problématique de plus en plus abordée ces dernières années. L'oxydation photocatalytique (OPC) est développée actuellement pour traiter les composés organiques volatils (COV) et ainsi assainir l'air intérieur. Cette technique consiste à irradier un oxyde métallique photocatalytique, classiquement  $\text{TiO}_2$ , par un rayonnement UV. Sous l'effet des UV, ce matériau semi-conducteur crée dans sa structure des paires électron-trou mobiles. La plupart de ces paires électron-trou se recombinent rapidement mais un faible pourcentage de ces paires migrent dans le réseau de l'oxyde et parviennent à la surface de  $\text{TiO}_2$ . Elles deviennent alors disponibles pour réagir avec des composés adsorbés sur  $\text{TiO}_2$ . Les composés présents dans l'air traité peuvent s'adsorber sur  $\text{TiO}_2$  et subir ainsi des réactions d'oxydo-réduction. Ils sont transformés suivant des mécanismes complexes multi-étapes en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

Cette technique de traitement de l'air est particulièrement intéressante par rapport à d'autres techniques telles que le piégeage par adsorption ou le traitement thermique car elle est peu coûteuse, car elle ne génère pas de déchets et car elle est capable d'éliminer la quasi-totalité des COV.

Cependant, à ce jour, plusieurs verrous bloquent encore la mise en œuvre à grande échelle de cette technique :

- L'extrême majorité des études sur l'OPC sont réalisées à l'échelle de la ppm [1, 2], alors que les concentrations dans l'air intérieur ne dépassent généralement pas quelques dizaines de ppb [3] ; il apparaît absolument nécessaire de vérifier que les résultats obtenus à des concentrations fortes sont les mêmes qu'à basses concentrations, proches de celles rencontrées en air intérieur.

- L'OPC est capable d'oxyder la totalité du COV polluant initial mais peut conduire à la formation de sous-produits ; certains de ces sous-produits sont plus toxiques que les composés traités ; le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, des composés particulièrement toxiques, sont ainsi formés en grandes quantités lors de l'OPC de nombre de COV [4] ; le phosgène, gaz de combat, se forme également lors du traitement photocatalytique du trichloroéthylène [5, 6].

Cette étude a pour but de répondre aux questions posées par le traitement photocatalytique de l'air intérieur. Le premier objectif est ainsi d'explorer l'OPC à l'échelle de la ppb. Le second objectif est de mettre en évidence les sous-produits qui sont formés lors de ce traitement par OPC.

Pour cela, la dégradation photocatalytique du toluène a été étudiée en conditions statiques ; ce qui permet de suivre la cinétique de la réaction et de montrer quels intermédiaires réactionnels sont les moins sensibles à l'OPC. Le toluène a été choisi comme composé modèle car il est l'un des composés les plus présents dans l'air intérieur et car il constitue un composé de référence dans l'évaluation de l'OPC. Plusieurs équipes ont déjà commencé l'étude des sous-produits du toluène mais peu l'ont réalisée à l'échelle de la ppb [2, 7, 8]. Sleiman *et al.* [8] constituent l'une des équipes qui ont travaillé à la ppb. Ils ont identifié l'acétaldéhyde, le benzaldéhyde et d'autres composés hydroxylés et carbonylés.

L'OPC du toluène a été suivie en conditions statiques pendant plus de 10 h afin d'étudier la cinétique d'oxydation et d'en déduire un mécanisme réactionnel. L'étude a été réalisée (i) avec plusieurs concentrations initiales en toluène, (ii) à la fois en air sec et en air humide (50 % RH) afin de connaître l'influence cinétique et mécanistique de ces paramètres.

## 2. Dispositif expérimental

Dans le cadre de cette étude, un dispositif expérimental a été spécialement développé afin de travailler dans des conditions typiques de l'air intérieur. Il est divisé en trois parties : (i) un banc de génération de COV ; (ii) un réacteur photocatalytique ; (iii) un système d'analyse. L'ensemble est représenté sur la Figure 1.

### 2.1. Banc de génération

L'air chargé en toluène a été produit au moyen d'un banc de génération/dilution. Ce banc est constitué d'un réservoir contenant le toluène liquide (Sigma-Aldrich, 99,8 %) maintenu sous 2 bars grâce à une bouteille d'hélium. Au moyen d'un régulateur de débit massique (RDM) Bronkhorst, le débit de toluène liquide est régulé puis mélangé à de l'air purifié et séché. L'air utilisé pour alimenter l'ensemble du dispositif provient d'un générateur d'air zéro AZ2020 Claind. Le mélange est homogénéisé au moyen d'un mélangeur chauffé à 80 °C. L'air ainsi dopé est ensuite dilué à deux reprises grâce à un système de RDM Bronkhorst par prélèvement et dilution. Après dilution, l'effluent obtenu en sortie de banc présente une humidité relative inférieure à 5 %. Les expériences conduites sous air humide l'ont été pour une humidité relative de l'ordre de 50 %. Pour ce faire, l'effluent en sortie du banc de génération est mélangé à un air préalablement saturé en humidité. Ce banc de génération a permis de travailler avec des concentrations en toluène comprises entre 50 et 1 000 ppb.

### 2.2. Réacteur photocatalytique

L'air chargé en toluène est utilisé pour balayer un réacteur photocatalytique en Pyrex de 120 L. Ce réacteur est placé dans un caisson étanche à la lumière afin de protéger les personnes du rayonnement UV. Il comporte neuf lampes UV Philips PL-L 24W/10/4P. 100 mg de poudre de  $\text{TiO}_2$  P25 fourni par Degussa constituent le matériau photocatalytique. Cette poudre est dispersée au centre du réacteur, surélevée dans un cristalliseur en pyrex. Elle présente une surface spécifique de  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Des mesures

réalisées à l'aide d'un spectroradiomètre SolaTell UV ont établi qu'elle reçoit une intensité lumineuse UV comprise entre  $8$  et  $10 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . L'air du réacteur est homogénéisé grâce à deux agitateurs magnétiques.

Le réacteur est balayé par l'air chargé en toluène à un débit de  $4 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ , lampes éteintes. La concentration en toluène en sortie de réacteur est constante après deux heures de balayage ; néanmoins, afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption dans l'ensemble de la chambre, le balayage est maintenu pendant au moins dix heures. Le réacteur est ensuite fermé. La concentration initiale en toluène est mesurée afin de vérifier si la concentration initiale souhaitée est atteinte. Les lampes sont alors allumées. Les concentrations du toluène et des intermédiaires réactionnels sont mesurées pendant une dizaine d'heures à une fréquence minimum d'une heure.

À l'issue de chaque dégradation, le réacteur est ouvert et il est nettoyé par un balayage avec de l'air zéro humidifié pendant au moins deux heures. Les lampes UV sont maintenues allumées pendant cette phase afin de régénérer le matériau photocatalytique.

### 2.3. Système analytique

L'air à l'intérieur du réacteur est échantillonné grâce à un système de thermo-désorption automatique (ATD) Gerstel. Ce système renferme une cartouche de prélèvement à trois adsorbants qui piège les COV présents dans l'air prélevé. Ceux-ci sont ensuite injectés dans la seconde partie du système Gerstel. Celle-ci consiste en un système d'injection cryogénique (CIS) qui refocalise les composés à très basse température sur un piège d'adsorbant. Les composés sont ensuite injectés dans un chromatographe en phase gazeuse (CPG). Ils sont séparés par la colonne du CPG et détectés simultanément par un détecteur à ionisation de flamme (DIF) et par un spectromètre de masse (SM). Le DIF permet de les quantifier tandis que le SM de les identifier. Le Tableau 1 regroupe les caractéristiques principales du système d'analyse. La détermination de ces paramètres a fait l'objet d'une étude d'optimisation analytique préalable.

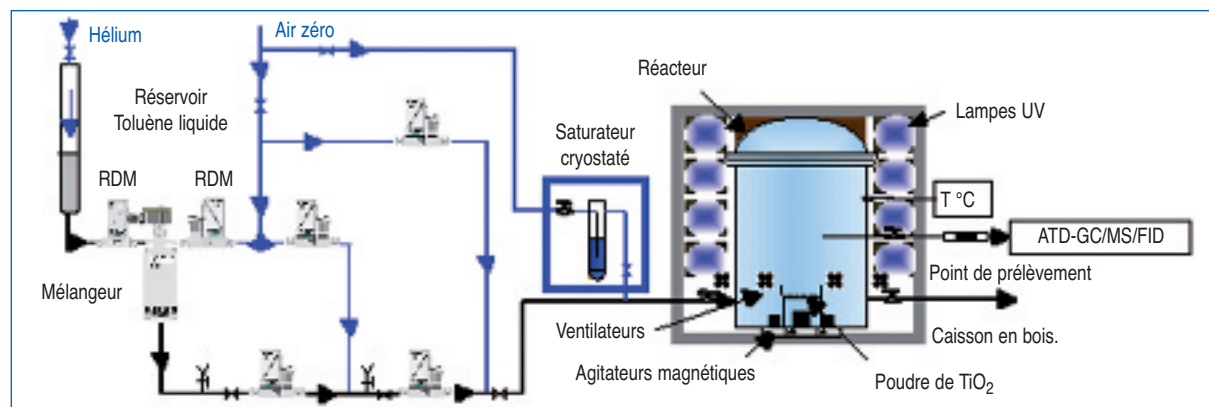


Figure 1.

Schéma du dispositif expérimental.  
Schematic diagram of experimental setup.

Tableau 1.  
Caractéristiques du système analytique.  
Characteristics of the analytical device.

Cartouche de prélèvement	Adsorbants	Carbopak C + Carbopack B + Carbosieve SIII /ou/ Carbopack X
	Température de piégeage Température de désorption	10° C (sec) ou 15 °C (hum.) 250 °C
Piège de refocalisation	Adsorbant	Carbopack B
	Température de piégeage Température de désorption	- 100 °C 250 °C

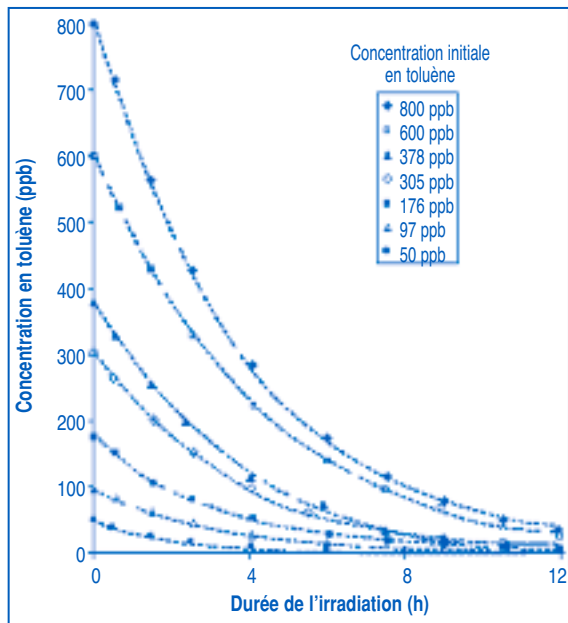


Figure 2.

Évolution de la concentration en toluène en fonction de la durée de l'irradiation UV pour différentes concentrations initiales en toluène comprises entre 50 et 800 ppb et une humidité relative inférieure à 5 %.

Evolution of toluene concentration as a function of UV irradiation time for various toluene initial concentrations ranging from 50 and 800 ppb and with a relative humidity lower than 5 %.

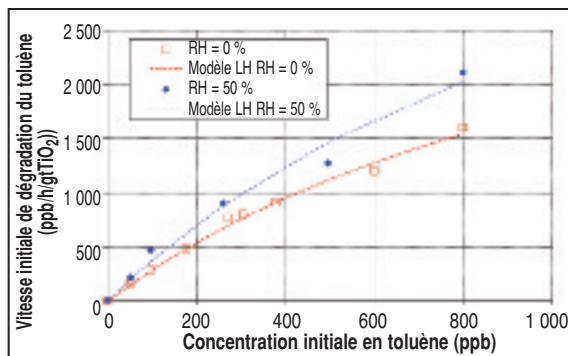


Figure 3.

Évolution des vitesses initiales de dégradation du toluène expérimentales et théoriques (calculées à partir du modèle L-H) en fonction de la concentration initiale en toluène pour deux valeurs de RH différentes.

Evolution of experimental and theoretical toluene initial removal rates (theoretical rates have been calculated from L-H model) as a function of toluene initial concentration with two different RH.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Disparition du toluène

La Figure 2 représente l'évolution de la concentration en toluène en fonction de la durée d'irradiation. Les expériences ont été réalisées dans le cas présenté sous air sec (RH < 5 %). La dégradation du toluène a été suivie pendant 12 heures pour chacune des sept concentrations initiales comprises entre 50 et 800 ppb. Quelle que soit la concentration initiale en toluène, la disparition du polluant modèle suit une décroissance exponentielle. Les profils obtenus pour chaque concentration sont répétables. Ceci indique, d'une part, que le dispositif développé permet une répétabilité des mesures et, d'autre part, que la surface du photocatalyseur ne se désactive pas au cours d'une ou de plusieurs dégradations successives. En effet, un phénomène de désactivation a été observé à l'occasion de plusieurs études traitant du cas des composés aromatiques. Ces désactivations s'accompagnent souvent d'une coloration brune du TiO<sub>2</sub> qui indiquerait la formation de composés poly-aromatiques. Ces composés proviendraient de la polymérisation des composés aromatiques et seraient responsables de la désactivation des sites actifs. Étant donné que ces études sont réalisées à des concentrations supérieures à la ppm, il est possible que l'absence de désactivation s'explique par les faibles concentrations utilisées. Le phénomène de désactivation du photocatalyseur ne se produirait donc pas à de faibles concentrations.

Le même type de profils temporels de disparition a été observé sous air humide (RH = 50 %). Des observations similaires en termes de reproductibilité peuvent être faites, indiquant que la présence de vapeur d'eau ne conduit pas non plus à la formation de composés induisant une désactivation de la surface de TiO<sub>2</sub>.

La Figure 3 présente l'évolution de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale en toluène. Elle montre que la vitesse initiale de disparition du toluène est légèrement supérieure en présence d'humidité. L'eau présente donc un effet positif sur la dégradation du toluène sur toute la gamme de concentration étudiée, probablement en raison de la formation accrue de radicaux HO<sup>•</sup> comme suggéré par plusieurs auteurs lors d'études conduites à la ppm [1, 2, 7]. L'influence de l'eau sur l'élimination du toluène est donc identique à la ppm et à la ppb.

Le profil exponentiel des courbes de la Figure 2 montre que chaque réaction peut être représentée par une cinétique d'ordre 1. La dégradation photocatalytique est une réaction hétérogène. Pour ce type de réaction, le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) est classiquement utilisé. Ce modèle relie la vitesse initiale de dégradation du toluène  $v_{tol_i}$  et la pression partielle initiale en toluène  $P_{tol_i}$ . En air sec, le modèle est monomoléculaire ; l'expression Eq (1) est alors utilisée. En air humide, le modèle est bimoléculaire ; l'expression est Eq (2) [7]. Dans ces expressions,  $k$  représente la constante de vitesse de dégradation de L-H,  $K$  et  $K'$  les constantes d'adsorption de Langmuir respectives du toluène et de l'eau, et  $P_{H_2O}$  la pression partielle en eau.

$$v_{tol_i} = \frac{k \cdot K \cdot P_{tol_i}}{1 + K \cdot P_{tol_i}} \text{ Eq (1)} \quad v_{tol_i} = k \times \frac{k \cdot K' \cdot P_{tol_i} \cdot P_{H_2O}}{(1 + K \cdot P_{tol_i}) \times (1 + K' \cdot P_{H_2O})} \text{ Eq (2)}$$

Des valeurs des constantes  $k$  et  $K$  ont été calculées grâce à ces relations ; elles sont regroupées dans le Tableau 2.

Tableau 2.

Constantes de vitesse de dégradation  $k$  et constantes d'adsorption de Langmuir  $K$  expérimentales calculées pour le toluène en air sec et en air humide à partir du modèle de L-H.

Experimental removal rate constants  $k$  and Langmuir adsorption constants  $K$  determined from L-H model for toluene under dry and wet air.

	Unité	Air sec	Air humide
<b>k</b>	Pa.h <sup>-1</sup> .g(TiO <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup>	0,42	0,55
	ppm.h <sup>-1</sup> .g(TiO <sub>2</sub> ) <sup>-1</sup>	4,09	5,43
<b>K</b>	Pa <sup>-1</sup>	7,47	7,41
	ppm <sup>-1</sup>	0,76	0,75

Ces valeurs sont spécifiques à nos conditions expérimentales et ne peuvent pas être comparées à celles obtenues dans des conditions différentes. D'après la présente étude, la constante d'adsorption ne varie pas, que l'air soit sec ou humide. Par contre, la constante de vitesse augmente en présence d'eau. Cela suggère que l'eau influence peu l'adsorption du toluène sur le photocatalyseur mais, par contre, entraîne une accélération de la cinétique de dégradation. L'hypothèse selon laquelle les radicaux HO<sup>•</sup> accélèrent cette dégradation est donc renforcée. Les constantes obtenues ont permis d'autre part de retracer sur la Figure 3 l'évolution théorique de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale en toluène. Cette évolution théorique peut être utilisée pour évaluer la vitesse de dégradation pour toute concentration initiale en toluène comprise entre 50 et 800 ppb.

D'autre part, le profil des courbes de la Figure 3 correspond à un profil issu du modèle de Langmuir-Hinshelwood. En effet, que ce soit en air sec ou en air humide, ces courbes peuvent être divisées en trois

parties, des parties distinguables par la dépendance existant entre la vitesse de dégradation du toluène et la concentration initiale :

- de 50 à 100 ppb, c'est-à-dire les concentrations basses de la gamme étudiée, la vitesse de dégradation est proportionnelle à la concentration initiale. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Strini *et al.* [9] avec le toluène. En effet, ceux-ci font le même constat pour le toluène et pour d'autres composés aromatiques à des concentrations comprises entre 10 et 100 ppb ;

- au-delà de 100 ppb et jusqu'à 800 ppb, les courbes de la Figure 3 fléchissent. Ceci est caractéristique du début de la saturation des sites actifs de TiO<sub>2</sub>. Les composés sont en trop grande quantité par rapport au nombre de sites actifs. L'adsorption du toluène et/ou la désorption des sous-produits deviennent alors le facteur limitant. Le travail de Sleiman *et al.* [8] est réalisé sur une gamme de concentration semblable, 50-400 ppb. Pourtant, ils n'observent pas le phénomène de saturation. Ils obtiennent une parfaite linéarité entre la concentration initiale en toluène et son taux de conversion, en air humide. Cette différence de résultats peut s'expliquer par le fait que la saturation des sites actifs dépend de nombreux paramètres (masse et support du TiO<sub>2</sub>, type de réacteur, vitesse de flux, etc.). Sleiman *et al.* [8] mettent en œuvre un TiO<sub>2</sub> PC500 de nature différente du TiO<sub>2</sub> P25, caractérisé par une surface spécifique près de six fois supérieure ; de même, ils réalisent leurs expériences dans un réacteur à flux. Les résultats sensiblement différents obtenus par Sleiman *et al.* [8] pourraient donc s'expliquer par les différences entre les dispositifs expérimentaux et paramètres utilisés ;

- au-delà de 800 ppb, les courbes de la Figure 3 tendraient vers une asymptote. La vitesse ne peut plus augmenter du fait de la limitation du taux de renouvellement des espèces à la surface de TiO<sub>2</sub>. Cette hypothèse serait en cohérence avec des études précédentes réalisées à des concentrations élevées. Ainsi, Boulamanti *et al.* [10] observent que la saturation de TiO<sub>2</sub> par le toluène commence dès 300 ppb pour s'accroître même jusqu'à 24 ppm. Kim et Hong [11] observent également un comportement asymptotique de l'évolution de la vitesse avec la concentration initiale pour des concentrations comprises entre 50 et 200 ppm.

La saturation des sites actifs intervient donc au-delà de 800 ppb, ce qui correspond à des concentrations plus élevées que celles trouvées dans l'air intérieur. Cette saturation des sites actifs entraîne une diminution de l'efficacité du système photocatalytique. Le polluant initial et les sous-produits disposent de moins de sites d'adsorption sur le photocatalyseur. Il se pourrait donc que cette saturation affecte non seulement le composé initial mais aussi les sous-produits. Par conséquent, l'utilisation de concentrations proches de la ppb, typiques de l'air intérieur, permet de déterminer les mécanismes réactionnels qui interviennent dans le traitement photocatalytique de l'air, tout en évitant le phénomène de saturation des sites actifs de TiO<sub>2</sub>.

### 3.2. Intermédiaires réactionnels

L'approche cinétique, associée à une bonne sensibilité du système analytique, a permis : (i) l'identification d'intermédiaires réactionnels et (ii) le suivi de leur évolution temporelle. Dix-sept composés ont été identifiés en tant qu'intermédiaires réactionnels. Ils sont listés dans le Tableau 3. Ils font majoritairement partie de deux classes de COV : les aromatiques et les composés carbonylés (aldéhydes et cétones). Ils sont identiques en air sec et en air humide.

Tableau 3.  
Liste des intermédiaires réactionnels formés durant l'oxydation photocatalytique du toluène.  
List of reaction intermediates formed during photocatalytic oxidation of toluene.

Aldéhydes	Cétones	Aromatiques	Autres
Acétaldéhyde	Acétone	Benzène	2-méthylfurane
Acroléine	Méthyl-vinyl-cétone	Phénol	Acétate de butyle
Propanal	Butanone	Benzaldéhyde	
Butanal		O-crésol	
Valéraldéhyde		P-crésol	
Héptanal		M-crésol	

L'évolution temporelle de leur concentration a été suivie pendant la dégradation du toluène. Celle des

dix intermédiaires majoritaires sont représentées sur la Figure 4 pour une concentration initiale en toluène de 800 ppb et une humidité relative de 50 %.

Les 12 heures de réaction peuvent être divisées en deux périodes selon la nature des intermédiaires formés :

- de 0 à 2 heures, les principaux intermédiaires réactionnels sont des COV aromatiques. L'ouverture du cycle aromatique reste mineure, les principales réactions sont l'hydroxylation du cycle (crésols) et l'oxydation du méthyl (benzaldéhyde). La formation de ces intermédiaires est importante autour de 30 minutes après le début de l'irradiation mais ils disparaissent ensuite continuellement jusqu'à totale disparition à 12 heures [12, 13]. Les études précédentes ont montré que l'oxydation du méthyl était privilégiée par rapport à l'hydroxylation du cycle aromatique, ce qui explique que le benzaldéhyde se forme en plus grandes quantités que les crésols ;
- de 2 à 10 heures, les principaux intermédiaires réactionnels sont des COV aliphatiques (acétaldéhyde, acétone, acroléine, valéraldéhyde). Leur formation indique que le cycle aromatique a été ouvert. Ces produits aliphatiques se forment plus tardivement que les composés aromatiques et disparaissent également moins rapidement. Les plus rapides à disparaître sont les moins volatils (valéraldéhyde, heptanal).

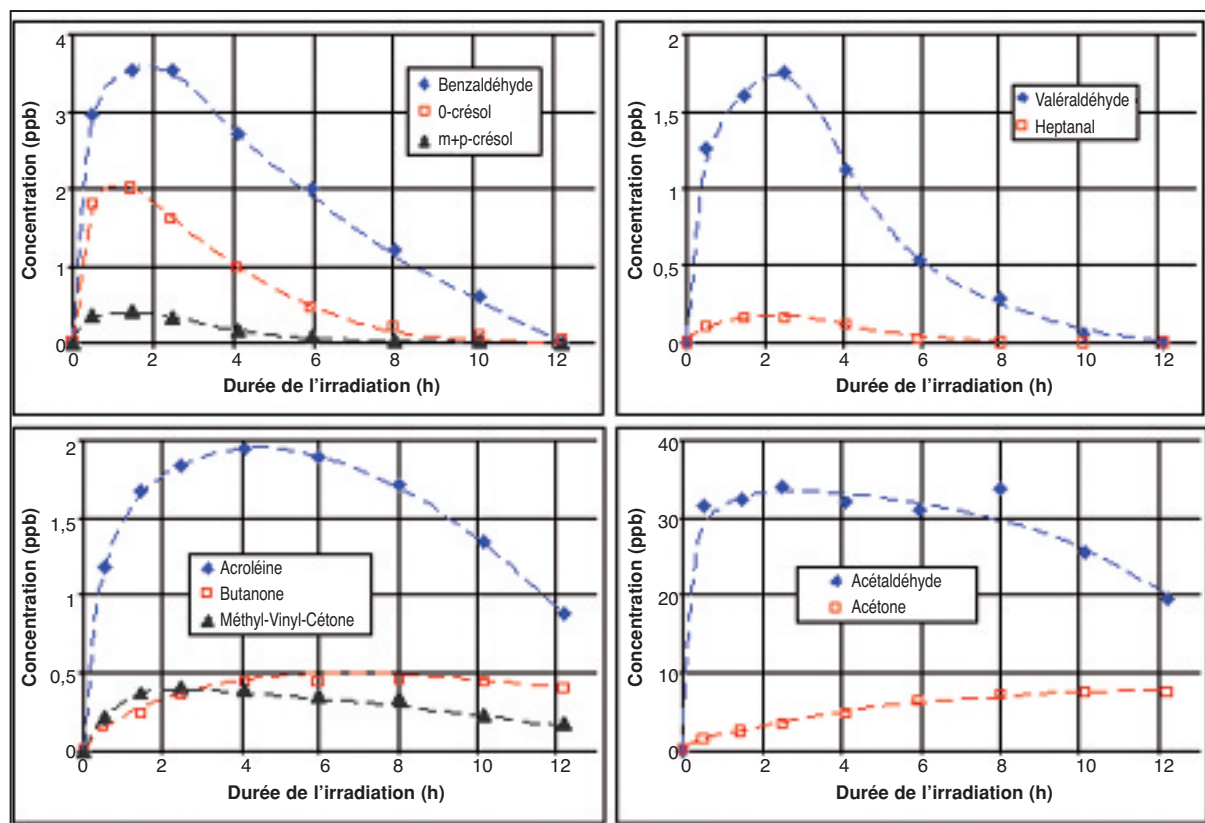


Figure 4.

Évolution temporelle des concentrations des intermédiaires réactionnels (ppb) durant la dégradation photocatalytique du toluène pour une concentration initiale de 800 ppb ; RH = 50 %.  
Temporal evolution of reaction intermediates concentrations (ppb) during photocatalytic oxidation of toluene for an initial concentration of 800 ppb; RH = 50 %.

Tandis que les plus volatils ont encore des concentrations proches de leur maximum après 12 heures (acétaldéhyde, butanone). Les concentrations de l'acétone continuent à augmenter même après 12 heures d'irradiation. Une expérience effectuée avec une concentration initiale en toluène de 50 ppb avec de l'air humide a montré que les composés les plus volatils peuvent voir leur concentration ne pas diminuer de manière significative même après 25 heures d'irradiation, c'est le cas de l'acétaldéhyde.

## 4. Conclusion

Ce travail permet d'éclairer la cinétique de l'oxydation photocatalytique à des concentrations de l'ordre de la ppb alors que la majorité des études sont effectuées à des concentrations supérieures à la ppm. Il a montré que le modèle de Langmuir-Hinshelwood est applicable pour l'OPC du toluène sur la gamme de concentrations étudiée (50-800 ppb) en air sec (RH = 5 %) et en air humide (RH = 50 %). L'humidité de l'air a pour effet d'augmenter la vitesse de dégradation du toluène. De plus, la saturation des sites actifs commence à apparaître dès 100 ppb mais elle ne devient vraisemblablement critique qu'au-delà de la ppm, d'où l'importance de travailler avec des concentrations faibles et proches de celles de l'air intérieur afin d'éviter des phénomènes qui ne seraient pas observés dans des conditions typiques de l'air intérieur.

D'autre part, à partir de 800 ppb de toluène, dix-sept intermédiaires réactionnels ont été identifiés, et

leur concentration a été suivie pendant au moins 12 heures. Leur profil temporel est en cohérence avec les mécanismes proposés pour des concentrations plus élevées : les premiers composés à se former sont des composés aromatiques puis des composés aliphatiques deviennent les composés majoritaires dans la phase gazeuse. Les composés aromatiques disparaissent rapidement ; ils ne constituent donc pas des sous-produits si la durée d'irradiation est suffisante. Au contraire, les composés aliphatiques sont dégradés plus lentement et peuvent ainsi devenir des sous-produits. L'acétaldéhyde est, en particulier, un sous-produit préoccupant car il est toxique et semble pouvoir s'accumuler de manière significative dans l'atmosphère traitée.

Pour conclure, l'étude des sous-produits de l'OPC à des concentrations faibles semble importante car les concentrations des intermédiaires pourraient ne pas être toujours proportionnelles à la concentration initiale du COV modèle, du fait de la saturation des sites actifs. Une étude de la minéralisation complètera ces travaux.

## Remerciements

Les auteurs remercient l'Association Carnot Mines, regroupant les Écoles des Mines de Douai et de Nantes, pour son soutien financier dans ce projet, ainsi que l'ensemble du personnel du département chimie-environnement de l'École des Mines de Douai où a été menée cette étude.

## Références

- [1] Einaga H., Futamura S., Ibusuki T. Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO<sub>2</sub> catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 38 (4) : 215-25.
- [2] Blount M.-C., Falconer J.-L. Steady-state surface species during toluene photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 39 (3) : 39-50.
- [3] Ohura T., Amagai T., Shen X., Li S., Zhang P., Zhu L. Comparative study on indoor air quality in Japan and China: Characteristics of residential indoor and outdoor VOCs. *Atmospheric Environment*, 2009, 43 (40) : 6352-9.
- [4] Hodgson A.-T., Destailats H., Sullivan D.-P., Fisk W.-J. Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air cleaning applications. *Indoor Air*, 2007, 17 (4) : 305-16.
- [5] Tanimura T., Yoshida A., Yamazaki S. Reduced formation of undesirable by-products from photocatalytic degradation of trichloroethylene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 61 (15) : 346-51.
- [6] Ou H.-H., Lo S.-L. Photocatalysis of gaseous trichloroethylene (TCE) over TiO<sub>2</sub>: The effect of oxygen and relative humidity on the generation of dichloroacetyl chloride (DCAC) and phosgene. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 146 (13) : 302-8.
- [7] Mo J., Zhang Y., Xu Q. *et al.* Determination and risk assessment of by-products resulting from photocatalytic oxidation of toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89 (31) : 570-6.
- [8] Sleiman M., Conchon P., Ferronato C., Chovelon J.-M. Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 86 (5) : 159-65.



- [9] Strini A., Cassese S., Schiavi L. Measurement of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene gas phase photodegradation by titanium dioxide dispersed in cementitious materials using a mixed flow reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2005, 61 (7) : 90-7.
- [10] Boulamanti A.-K., Korologos C.-A., Philippopoulos C.-J. The rate of photocatalytic oxidation of aromatic volatile organic compounds in the gas-phase. *Atmospheric Environment*, 2008, 42 (34) : 7844-50.
- [11] Kim S.-B., Hong S.-C. Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002, 35 (4) : 305-15.
- [12] D'Hennezel O., Pichat P., Ollis D.-F. Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H<sub>2</sub>O and HCL pretreated TiO<sub>2</sub>: by-products and mechanisms. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1998, 118 (1) : 197-204.
- [13] Guo T., Bai Z., Wu C., Zhu T. Influence of relative humidity on the photocatalytic oxidation (PCO) of toluene by TiO<sub>2</sub> loaded on activated carbon fibers: PCO rate and intermediates accumulation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 79 (6) : 171-8.