



HAL
open science

Évaluation de l'innocuité des systèmes de Traitement d'Air par PhotocatalysE projet ETAPE

Frederic Thevenet, Valérie Hequet

► **To cite this version:**

Frederic Thevenet, Valérie Hequet. Évaluation de l'innocuité des systèmes de Traitement d'Air par PhotocatalysE projet ETAPE. [Rapport de recherche] Ecole des Mines de Douai; Ecole des mines de Nantes. 2017. hal-02368716

HAL Id: hal-02368716

<https://hal.science/hal-02368716>

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.

TRAITEMENT DE L'AIR INTERIEUR PAR PHOTOCATALYSE

Évaluation de l'innocuité des systèmes de Traitement d'Air
par Photocatalyse

projet **ETAPE**

Mars 2017

N° de contrat : 1362c0025

Projet de recherche coordonné par : *Ecole des Mines de Douai*

Appel à projet de recherche : *CORTEA* : « *CONnaissances, Réduction à la source et Traitement des Émissions dans l'Air* »

Coordination technique **ADEME** : *GALSOMIES Laurence* - Direction \Service : *VANVES DVTD SEQA*



RAPPORT DE RECHERCHE

En partenariat avec :



REMERCIEMENTS

Le projet ETAPE constitue une collaboration fructueuse entre deux équipes de recherche des Ecoles des Mines de Douai et de Nantes. Les deux équipes tiennent à remercier l'ADEME pour le soutien apporté à ce projet de recherche et plus particulièrement Laurence GALSOMIES (Ingénieure ADEME) pour le suivi de ce projet. Outre les personnels permanents impliqués dans le projet ETAPE (Nadine LOCOGE (Professeure, Mines Douai), Frédéric THEVENET (Professeur Mines Douai), Valérie HEQUET (Maitre-assistant, Mines Nantes), Cécile RAILLARD (Maître de Conférences, Université de Nantes)), les résultats présentés dans ce rapport ont été obtenus grâce à la participation active de Loganathan SIVACHANDIRAN (post-doctorant, Mines Douai), Pamela HARB (Doctorantes ADEME - Mines Douai), Vanessa MAROGA-MBOULA (post-doctorante Mines Nantes) et Henrietta WHYTE (doctorante Mines Nantes).

CITATION DE CE RAPPORT

**ADEME. Frédéric THEVENET, Valérie HEQUET. 2017. Traitement de l'Air Intérieur par Photocatalyse : Evaluation de l'innocuité de systèmes de Traitement d'Air par Photocatalyse
Projet ETAPE – Rapport final. 109 pages.**

Cet ouvrage est disponible en ligne www.ademe.fr, rubrique Médiathèque

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par le caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

TABLE DES MATIERES

Résumé	7
1. Positionnement du projet ETAPE.....	8
1.1. Introduction	8
1.2. Contexte	8
1.2.1. La photocatalyse	8
1.2.2. La photocatalyse appliquée au traitement de l'air intérieur	9
1.2.3. Problématique du projet ETAPE	10
1.3. Définition des matrices gazeuses d'intérêt pour le projet.....	10
1.3.1. Matrice gazeuse « air intérieur standard »	10
1.3.2. Matrice gazeuse « air intérieur zone urbaine ».....	11
1.3.3. Matrice gazeuse « air intérieur hospitalier » :	12
1.3.4. Matrice gazeuse « air intérieur bâtiment bois »	12
1.4. Objectifs du projet ETAPE	13
1.5. Structuration du projet ETAPE	13
2. Sélection des systèmes de traitement d'air photocatalytiques (Tâche 1).....	15
2.1. Recensement des systèmes de traitement photocatalytiques autonomes disponibles sur le marché français en 2013.....	15
2.2. Relations avec les fournisseurs de systèmes de traitement	18
2.3. Critères de sélection des systèmes photocatalytiques autonomes pour le projet et hiérarchisation des critères	18
2.3.1. La question de la représentativité du marché.....	18
2.3.2. Critères de sélection des systèmes pour le projet ETAPE	18
2.4. Tests des systèmes de traitement retenus suivant la norme XP-B-44-013	20
2.4.1. Principaux résultats des tests normés sur DPA Mono (Biowind)	20
2.4.2. Principaux résultats des tests normés sur Photopur (Alcion)	21
2.4.3. Principaux résultats des tests normés sur Germi-R75 (UVGermi)	21
2.4.4. Principaux résultats des tests normés sur Takkair 50 (AirSûr).....	22
2.5. Bilan des tests et systèmes de traitement sélectionnés.....	22
3. Développement d'une chambre expérimentale de grand volume : IRINA (Tâche 2 - Mines Douai)	25
3.1. Les chambres expérimentales pour l'étude de la qualité de l'air intérieur : état de l'art.	25
3.1.1. Introduction	25
3.1.2. Conception des chambres expérimentales.....	25
3.1.3. Contrôle des conditions opératoires	27
3.1.4. Contrôle de l'humidité relative.....	29

3.1.5.	Contrôle de la température	29
3.1.6.	Bilan de l'état de l'art sur les chambres expérimentales : préconisations pour le développement de la chambre expérimentale de Mines Douai	30
3.2.	Conception et instrumentation de la chambre expérimentale de 40 m ³ - Mines Douai	30
3.2.1.	Dimensions de la chambre expérimentale.....	30
3.2.2.	Revêtement intérieur de la pièce expérimentale	31
3.2.3.	Régulation de la température.....	31
3.2.4.	Humidité relative et absolue.....	32
3.2.5.	Taux de renouvellement d'air.....	32
3.2.6.	Injection des espèces gazeuses dans la chambre expérimentale	33
3.2.7.	Instrumentation analytique associée à la chambre expérimentale	33
3.3.	Validation de la pièce expérimentale de 40 m ³ IRINA - Mines Douai	37
3.3.1.	Caractérisation des niveaux de blancs des COV dans la pièce expérimentale IRINA	37
3.3.2.	Injection du toluène et de l'acétone dans IRINA : suivi temporel	37
3.3.3.	Homogénéité des concentrations dans la pièce expérimentale IRINA	39
3.3.4.	Caractérisation du comportement des COV injectés individuellement.....	39
3.3.5.	Caractérisation du comportement des COV injectés simultanément	41
3.3.6.	Niveaux de blancs des espèces gazeuses inorganiques dans la pièce IRINA	41
3.3.7.	Niveaux de blancs en particules dans la pièce IRINA	42
3.4.	Bilan de la Tâche 2 - Sous-tâche 1 - Mines Douai	43
4.	Traitement photocatalytique des matrices gazeuses synthétiques de référence dans IRINA (Tâche 2 - Sous-tâche 2 - Mines Douai)	44
4.1.	Rappel des objectifs de la Tâche 2 - Sous Tâche 2.....	44
4.2.	Principe des essais dans la pièce expérimentale IRINA	44
4.3.	Traitement photocatalytique de la matrice standard dans IRINA	45
4.3.1.	Etude de l'élimination des polluants primaires (matrice standard)	45
4.3.2.	Calcul de l'indice de performance : IP	46
4.3.3.	Etude de la formation de polluants secondaires (matrice standard)	47
4.3.4.	Bilan de l'étude de la matrice standard dans IRINA	47
4.4.	Traitement photocatalytique de la matrice urbaine dans IRINA	48
4.4.1.	Etude de l'élimination des polluants primaires (matrice urbaine)	48
4.4.2.	Etude de la formation de polluants secondaires (matrice urbaine)	49
4.4.3.	Bilan de l'étude de la matrice urbaine dans IRINA	51
4.5.	Traitement photocatalytique de la matrice air hospitalier dans IRINA	51
4.5.1.	Etude de l'élimination des polluants primaires (matrice air hospitalier).....	51
4.5.2.	Etude de la formation de polluants secondaires (matrice air hospitalier)	53

4.5.3.	Bilan de l'étude de la matrice air hospitalier dans IRINA.....	55
4.6.	Traitement photocatalytique de la matrice bois dans IRINA	55
4.6.1.	Etude de l'élimination des polluants primaires (matrice bois).....	55
4.6.2.	Etude de la formation de polluants secondaires (matrice bois).....	57
4.6.3.	Bilan de l'étude de la matrice bois dans IRINA.....	59
4.7.	Bilan de la Tâche 2	60
5.	Mise en oeuvre d'un banc expérimental avec boucle de recirculation (Tâche 3 - Mines Nantes)	62
5.1.	Rappels des objectifs de la tâche 3.1	62
5.2.	Conception et instrumentation du banc expérimental avec boucle de recirculation	62
5.3.	Génération des matrices gazeuses	63
5.4.	Analyse des composés constituant la matrice gazeuse et suivi du CO ₂	65
5.4.1.	Présentation du préleveur et des cartouches d'adsorbant	65
5.4.2.	Principe général de fonctionnement du TD/GC/FID/MS.....	65
5.4.3.	Paramètres de prélèvement et d'analyse par TD/GC/FID/MS.....	65
5.4.4.	Etalonnage des composés initiaux et intermédiaires réactionnels par TD/GC/FID/MS	65
5.4.5.	Analyse des composés carbonylés par la méthode HPLC/DNPH	66
5.4.6.	Analyse de CO ₂	68
5.5.	Bilan de la tâche 3.1	69
6.	Evaluation des performances des épurateurs autonomes (Tâche 3 - Mines Nantes).....	70
6.1.	Rappels des objectifs des tâches 3.2 et 3.3.....	70
6.2.	Choix de l'épurateur retenu pour l'évaluation du module photocatalytique.....	70
6.3.	Intégration du module photocatalytique dans le banc expérimental	70
6.3.1.	Modification du banc	70
6.3.2.	Test d'étanchéité.....	73
6.4.	Performances du module photocatalytique dans les conditions standard de fonctionnement	74
6.4.1.	Matrice « air intérieur standard »	74
6.4.2.	Matrice « air intérieur urbain »	76
6.4.3.	Matrice « air intérieur hospitalier ».....	78
6.4.4.	Matrice « air intérieur bois ».....	79
6.4.5.	Bilan de l'étude des performances	81
6.5.	Influence du débit d'air traité sur les performances du module photocatalytique	84
6.6.	Comparaison des performances du module photocatalytique avec une géométrie simple.....	85
6.6.1.	Différents types de géométrie envisageable pour les modules photocatalytiques	85
6.6.2.	Matrice « air intérieur standard »	86
6.6.3.	Matrice « air intérieur urbain »	88
6.6.4.	Matrice « air intérieur hospitalier ».....	90

6.6.5.	Matrice « air intérieur bois ».....	92
6.6.1.	Bilan de l'étude en géométrie simple.....	94
6.7.	Bilan de l'étude des performances du module autonomes.....	96
7.	Conclusion générale du projet ETAPE.....	97
8.	Valorisation du projet.....	98
8.1.	Liste des communications orales relatives au projet ETAPE.....	98
8.1.1.	Communications orales en congrès international.....	98
8.1.2.	Communications orales en congrès national.....	98
8.1.3.	Communications orales au cours de journées techniques ou scientifiques.....	98
8.2.	Liste des communications par affiches relatives au projet ETAPE.....	98
8.2.1.	Communications par affiches en congrès international.....	98
8.2.2.	Communications par affiches en congrès national.....	99
8.2.3.	Communications par affiches au cours de journées techniques ou scientifiques.....	99
8.3.	Liste des articles scientifique publiés relatifs au projet ETAPE.....	99
9.	Bibliographie.....	100
10.	Index des tableaux et figures.....	102
11.	Liste des abréviations.....	108

Résumé

Le projet ETAPE se situe à un moment clé où les techniques d'élimination des COV en air intérieur deviennent nécessaires du fait du confinement croissant des bâtiments dans une perspective d'économie énergétique. Les dispositifs d'oxydation photocatalytique des COV semblent pouvoir apporter une réponse à cette problématique liée à la qualité de l'air intérieur. Ils connaissent, depuis une dizaine d'année, une croissance forte de leur marché et sont utilisés dans des espaces confinés extrêmement variés en termes de polluants et de niveaux de concentration. Les systèmes d'épuration photocatalytiques autonomes peuvent être testés suivant la norme XP B 44-200. L'évaluation des performances des dispositifs à l'aide de cette norme ne présage (i) ni de l'efficacité du dispositif face à la pollution spécifique du milieu dans lequel il est mis en œuvre, (ii) ni de l'innocuité du dispositif vis-à-vis de la génération de sous-produits gazeux ou particulaires.

L'objectif principal du projet ETAPE est de caractériser les performances et l'innocuité de systèmes commerciaux de traitement d'air par photocatalyse dans des situations de fonctionnement types, proches des conditions réelles d'utilisation, c'est-à-dire, prenant en compte la diversité et la réalité de l'air intérieur.

Dans un premier temps, quatre dispositifs commerciaux sont testés suivant la norme en vigueur. A l'issue de ces tests, deux sont retenus pour la suite du projet. Les performances des deux systèmes retenus sont évaluées face à quatre matrices gazeuses typiques : (1) air intérieur standard, (2) air intérieur en zone urbaine, (3) air intérieur bâtiment bois, (4) air intérieur milieu hospitalier.

L'évaluation des performances est effectuée à travers deux approches complémentaires :

1/ *Evaluation physico-chimique* : pour chaque matrice, les systèmes sont évalués en termes (i) d'abattement des COV de chaque matrice; (ii) de formation de sous-produits organiques gazeux ou particulaire. Cette approche permet d'évaluer des critères de performances proches des conditions réelles.

2/ *Evaluation procédé* : pour chaque matrice, un système spécifique a été évalué (i) suivant les paramètres de fonctionnement proposés par le fabricant ; (ii) en faisant varier les paramètres du procédé de traitement (débit d'air, irradiation, mise en œuvre du média,...). Cette approche permet de définir les paramètres de fonctionnement optimaux et proposer une optimisation des critères de performances liés au procédé.

ABSTRACT

The ETAPE project addresses indoor VOC removal processes which are more and more needed due to building insulation efforts. Oxidative indoor air processes such as photocatalysis are considered as possible indoor remediation techniques. Subsequently, they are widespread and have to face various and contrasted indoor environments. In spite of the fact that their performances can be assessed using XP B 44 013 standard, no qualification of any photocatalytic device is required so far. Moreover, the current standard does not encompass the diversity of indoor environment and does not allow any proper comparison between the devices under realistic conditions.

The main objective of the ETAPE project is to characterize the performances and the innocuity of commercially available photocatalytic devices under realistic indoor air conditions.

First, four relevant devices are selected and tested according to the current standard. Then, two of them are nominated to be tested under more severe and realistic conditions, i.e. four representative indoor air matrixes: standard, urban, hospital and wood-based.

Two complementary approaches are proposed :

1/ Physical-chemistry Evaluation: Performances of the selected devices are tested using the four matrixes under realistic operating conditions to assess (i) primary VOC removal, and (ii) side products formation.

2/ Process Evaluation: The process parameters of one device are varied to define optimized process conditions and maximize clean-up efficiency.

1. Positionnement du projet ETAPE

1.1. Introduction

Suite au Grenelle de l'environnement (articles 3 à 6 de la loi « Grenelle 1 » du 3 août 2009), un programme de réduction des consommations énergétiques des bâtiments a été planifié. Il donne suite à une nouvelle réglementation thermique, dite RT 2012.

Depuis la mise en place de la réglementation thermique en 1974, la consommation énergétique des constructions neuves a été divisée par 2. Le Grenelle de l'environnement prévoit de la diviser à nouveau par 3 grâce à la nouvelle réglementation thermique 2012. Pour atteindre cet objectif, le plafond de 50 kWh_{ep}/(m².an), valeur moyenne du label « bâtiments basse consommation » (BBC), devient la référence dans la construction neuve en 2012. Ce saut permettra de prendre le chemin des bâtiments à énergie positive en 2020.

En parallèle, la problématique de la qualité de l'air intérieur (QAI), et son impact sur la santé publique est une préoccupation croissante^{1,2,3}. En effet, dans les pays développés, le temps passé dans des environnements intérieurs, clos ou confinés dépasse 80% de notre temps de vie. La qualité de l'air peut être impactée par les matériaux de construction ou d'ameublement, par les diverses activités des occupants. La qualité de l'air peut être globalement dégradée pour des constructions modernes qui parce qu'elles sont rendues de plus en plus étanches, en accord avec la réglementation thermique, favorisent l'accumulation de polluants dans l'air intérieur.

La maîtrise des sources de pollution et le renouvellement d'air des locaux sont les moyens d'action prioritaires à mettre en œuvre pour limiter la pollution de l'air intérieur. Une fois ces règles de base appliquées, il est alors envisageable de déployer en complément des systèmes de traitement pour contribuer à l'épuration de l'air intérieur. Le projet ETAPE porte sur une évaluation des performances des systèmes de traitement d'air mettant en œuvre un procédé photocatalytique.

Même si de nombreuses publications scientifiques font état d'une efficacité des systèmes photocatalytiques en termes de diminution des concentrations de polluants⁴, le développement et la disponibilité sur le marché de ces produits restent limités de part les questions que soulèvent cette technique et les incertitudes restant sans réponses. En effet, deux verrous principaux subsistent : il s'agit d'une part d'être en mesure de suivre les espèces produites lors du fonctionnement du dispositif et d'autre part de pouvoir vérifier l'innocuité du dispositif du point de vue des espèces produites ou émises. Ces points clé ont récemment fait l'objet d'un atelier thématique organisé par le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) et l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) en avril 2012 afin de dégager les potentialités et les axes prioritaires d'investigation en photocatalyse. L'École des Mines de Douai et l'École des Mines de Nantes ont été conviés à cette table ronde en tant qu'experts nationaux.

1.2. Contexte

1.2.1. La photocatalyse

La photocatalyse est une technique d'oxydation avancée reposant sur l'activation d'un matériau semi-conducteur par une radiation appropriée. Pour des raisons d'efficacité, de mise en œuvre et de coût, le photocatalyseur le plus couramment utilisé est le dioxyde de titane (TiO₂). TiO₂ est activé par des longueurs d'ondes inférieures à 390 nm, permettant d'activer des paires électron-trous dans la structure du matériau. Ces paires électrons-trous peuvent être alors disponibles pour des réactions d'oxydo-réduction avec les espèces adsorbées à la surface du dioxyde de titane.

Lorsque le photocatalyseur est placé dans l'air ambiant, les espèces majoritairement adsorbées à sa surface sont H₂O et O₂. Par réaction avec les trous (h⁺) photogénérés H₂O conduit à la formation de radicaux HO[•] ;

¹ M. Mosqueron, V. Nedellec, *Hiérarchisation sanitaire des paramètres mesurés dans les bâtiments par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur*. Rapport Final, (2002)

² M.A. Isabell, R.J. Stolzberg, L.K. Duffy, *Science of the Total Environment* 345 (2005) 31-40

³ C. Alméras, *Hiérarchisation des polluants dans l'environnement intérieur : mise à jour pour le cas des logements et extrapolation à d'autres environnements intérieurs*. Note de synthèse, (2010)

⁴ H. Destailats, M. Sleiman, D.P. Sullivan, C. Jacquiod, J. Sablayrolles, L. Mollins, *Appl. Catal. B : Env.* 128 (2012) 159-170

parallèlement, par réaction avec les électrons (e^-) photogénérés, O_2 conduit à la formation de radicaux O_2° . Les espèces majoritaires de l'air au contact du photocatalyseur irradié permettent ainsi de peupler sa surface en radicaux particulièrement oxydants.

Lorsque des COV ou d'autres types de polluants sont présents dans l'air environnant le photocatalyseur, ceux-ci peuvent à leur tour s'adsorber à la surface de TiO_2 . Les polluants peuvent alors réagir suivant deux voies. Soit ils réagissent avec les électrons et les trous photogénérés, on parle alors de réactivité directe. Soit les polluants réagissent avec les espèces oxydantes préalablement formées à la surface du photocatalyseur, on parle de réactivité indirecte. Dans les deux cas, les réactions conduisent à une oxydation des polluants. Cette oxydation peut être menée jusqu'à la minéralisation complète des polluants initiaux pour former CO_2 et H_2O dans le cas des polluants organiques pour un temps de résidence suffisant du COV. La totalité des composés organiques volatils (COV) sont sensibles à l'oxydation photocatalytique du fait de la présence à la surface de TiO_2 des radicaux HO° et O_2° présentant les pouvoirs oxydant parmi les plus élevés⁵. Par ailleurs des polluants de l'air tels que NO , NO_2 , O_3 présentent eux aussi une réactivité forte à la surface du dioxyde de titane⁶.

1.2.2. La photocatalyse appliquée au traitement de l'air intérieur

La photocatalyse a été développée depuis une trentaine d'années initialement pour le traitement de l'eau dans les années 80 et 90^{7,8}, puis pour le traitement de l'air à partir des années 90⁹. Dans le cas du traitement de l'air, deux modes de fonctionnement du système de traitement peuvent être envisagés :

- ➔ **En mode actif**, l'air à traiter est capté et envoyé au contact du photocatalyseur. Pour ne pas être entraîné dans le flux d'air, le photocatalyseur doit être supporté¹⁰. Plusieurs supports peuvent être envisagés en fonction des contraintes techniques du système de traitement : fibres, mousses, grilles, nids d'abeille, chicanes, etc. Le flux d'air à traiter peut venir lécher le photocatalyseur ou le traverser. Ce type de configuration est typiquement rencontré lorsqu'un module de traitement photocatalytique est introduit sur une centrale de traitement d'air ou alors dans le cas de dispositifs de traitement autonomes pour une pièce ou un espace confiné.
- ➔ **En mode passif**, le photocatalyseur est placé dans l'ambiance à traiter et c'est la diffusion naturelle de l'air chargé en polluants qui assure la mise en contact des polluants avec la surface du photocatalyseur ainsi que l'entraînement des produits de réaction. Dans ce type de traitement, le photocatalyseur est généralement incorporé ou déposé sur des matériaux de construction ou d'ameublement : peintures, bétons ou vitrages photocatalytiques¹¹.

Actuellement, les dispositifs de traitement qui connaissent l'essor le plus significatif sont les systèmes de traitement actifs. Le nombre d'articles scientifiques et de brevets publiés annuellement depuis dix ans portant sur les systèmes de traitement d'air actifs est en moyenne dix fois supérieur à celui portant sur les systèmes passifs ou autonettoyant¹². Afin de donner un cadre au développement de ces dispositifs, des textes normatifs ont été élaborés depuis 5 ans^{13,14}. Les textes parus à ce jour ne concernent que les dispositifs de traitement autonomes. Néanmoins des projets tels que Epureur3¹⁵ visent à élaborer un cadre permettant à terme la définition d'une norme s'appliquant aux systèmes d'épuration s'intégrant aux réseaux de ventilation. Pour ces raisons, le projet ETAPE est centré sur l'étude des performances et de l'innocuité des dispositifs de traitement actifs.

⁵ R.M. Jardim, W.F. Wilson, *Appl. Catal. B: Env.* 14 (1997) 57

⁶ O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004) 33-177

⁷ M. Barbeni, E. Pramauro, E. Pelizzetti, E. Borgarello, N. Serpone, *Chemosphere* 14 (1985) 95

⁸ C. Guillard, J.M. Herrmann, P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 85 (1995) 5210

⁹ P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse, *Catal. Today*, 63 (2000) 363-371

¹⁰ F. Thevenet, O. Guaitella, J.M. Herrmann, A. Rousseau, C. Guillard, *Appl. Catal. B: Env.*, 61 (2005) 62-72

¹¹ L. Peruchon, E. Puzenat, J.M. Herrmann, C. Guillard, *J. Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 1040

¹² Y. Paz, *Appl. Catal. B: Env.* 99 (2010) 446-460

¹³ Norme XP B 44-013, Méthode d'essais et d'analyse pour la mesure d'efficacité de systèmes photocatalytiques pour l'élimination des composés organiques volatils (COV) / odeurs dans l'air intérieur en recirculation. AFNOR, 12-F (2009)

¹⁴ Norme XP B 44-200, Epurateurs d'air autonomes pour applications tertiaires et résidentielles, méthodes d'essais, performances intrinsèques. AFNOR, 05-F (2011)

¹⁵ Projet EPURATEUR3: LHVP - Marie de Paris, EDF - R&D, CETIAT, Air&Bio, LASIE - La Rochelle, TERA-Environnement, Qualification énergétique et sanitaire des systèmes d'épuration intégrés aux réseaux de ventilation.

Jusqu'au début des années 2000, la majorité des études scientifiques conduites sur le traitement des COV par photocatalyse appliquée à l'air intérieur ont été réalisées dans des conditions de concentrations, d'humidités et de diversité de COV qui ne correspondent pas aux conditions typiques de l'air intérieur. C'est seulement à partir de 2003 que la dégradation photocatalytique de COV à des concentrations inférieures à la ppm est étudiée par Ao et al.^{16,17}. La prise en compte de la diversité des COV dans l'air intérieur est abordée par Hodgson et al.¹⁸ en 2008. Enfin, grâce au développement de méthodes analytiques performantes et de réacteurs adaptés, Sleiman et al.¹⁹, et surtout Debono et al.^{20,21}, parviennent à renseigner (i) les mécanismes réactionnels en photocatalyse à l'échelle de la ppb, (ii) la nature des intermédiaires réactionnels formés au cours du traitement et (iii) l'influence de l'humidité relative sur la réaction réalisée dans des conditions réalistes. Les progrès dans la maîtrise du traitement photocatalytique à l'échelle de la ppb passent essentiellement par le développement d'outils analytiques qui permettent de caractériser à la fois l'efficacité d'abattement des polluants primaires mais aussi la formation potentielle d'espèces secondaires. Les travaux de thèse réalisés par Olivier Debono à l'Ecole des Mines de Douai et à l'Ecole des Mines de Nantes, les deux partenaires de ce projet, ont à ce titre constitué une avancée essentielle²².

1.2.3. Problématique du projet ETAPE

Actuellement, les conditions de mise en œuvre des systèmes de traitement d'air sont particulièrement diverses. Les environnements intérieurs auxquels les industriels proposent des solutions de traitement d'air par photocatalyse sont en effet extrêmement variés. Les entreprises françaises leaders sur le marché du traitement d'air par photocatalyse affichent des exemples d'applications en milieu médical (hôpitaux, cabinet dentaires), salons de coiffure, ongleries, parkings souterrains, fumoirs, hôtels, ateliers industriels, écoles et crèches, habitats individuels^{23,24}. Les conditions rencontrées dans ces différents environnements sont, pour la plupart, très éloignées de celles définies par la norme XP-B-44-013¹³ reposant sur la définition d'une matrice gazeuse unique comprenant seulement quatre COV (acétone, acétaldéhyde, heptane et toluène), et exempte de polluants gazeux inorganiques tels que NOx ou O₃.

Face à cet écart entre les conditions générales de test proposées par la norme et la réalité des environnements intérieurs traités, le projet ETAPE propose de définir quatre matrices gazeuses types vis-à-vis desquelles non seulement les performances d'abattement des COV initiaux seront évaluées et aussi l'innocuité des systèmes.

1.3. Définition des matrices gazeuses d'intérêt pour le projet

1.3.1. Matrice gazeuse « air intérieur standard »

Sur la base du rapport final de l'OQAI²⁵, il est possible de définir une matrice gazeuse modèle typique d'un habitat. Pour la définition de cette matrice, il est par ailleurs pertinent de s'appuyer de la liste des COV inclus dans la norme XP-B-44-013 (acétone, acétaldéhyde, heptane et toluène) relative à l'évaluation des performances intrinsèques des systèmes de traitement d'air par photocatalyse. Ces composés sont représentatifs des familles de COV indiquées comme majoritaires par le rapport final de l'OQAI. Nous proposons pour ce projet d'inclure aussi le formaldéhyde comme composé modèle pour l'air intérieur « standard ». Il s'agit à la fois d'un polluant primaire²⁵, d'un composé

¹⁶ C.H. Ao, S.C. Lee, *Appl. Catal. B: Env.* 44 (2003) 191-205

¹⁷ C.H. Ao, S.C. Lee, C.L. Mak, L.Y. Chan, *Appl. Catal. B: Env.* 42 (2003) 119-219

¹⁸ A.T. Hodgson, H. Destailats, D.P. Sullivan, W.J. Fisk, *Indoor Air*, 17 (2007) 305-316

¹⁹ M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, J.M. Chovelon, *Appl. Catal. B: Env.* 86 (2009) 159-165

²⁰ O. Debono, F. Thevenet, P. Gravejat, V. Héquet, C. Raillard, L. Lecoq, N. Locoge, *Appl. Catal. B: Env.* 106 (2011) 600-608

²¹ O. Debono, F. Thevenet, P. Gravejat, V. Héquet, C. Raillard, L. Le Coq, N. Locoge, *J. Photchem. Photobiol. A : Chem.* 258 (2013) 17-29

²² Olivier Debono, Thèse de Doctorat, Oxydation photocatalytique de composés organiques volatils et suivi de leurs intermédiaires réactionnels : étude en réacteurs statique et dynamique à des concentrations typiques de l'air intérieur. LUNAM, ED SPIGA, 2011.

²³ <http://www.biowindgroup.com/>

²⁴ <http://www.air-sur.com/>

²⁵ S. Kirchner, J.F. Arenes, C. Cochet, M. Derbez, C. Duboudin, P. Elias, A. Gregoire, B. Jedor, B., J.P. Lucas, N. Pasquier, M. Pigneret, O. Ramalho, Campagne Nationale Logements : Etat de la Qualité de l'Air dans les Logements Français. *Rapport Final de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI)*, 2007.

secondaire potentiellement formé par les systèmes de traitement photocatalytique, et d'un composé pour lequel ont été définies des valeurs guide pour l'air intérieur^{26, 27, 28}. Du point de vue des co-polluants inorganiques, ce type d'environnement intérieur est essentiellement caractérisé par une présence de CO₂ potentiellement élevée, généralement comprise entre 400 et 1000 ppm. La liste des polluants retenus pour cette matrice et les niveaux de concentration initiaux associés sont reportés dans le Tableau 1.

COV	Concentration typique	
	µg/m ³	ppb
formaldéhyde (C1)	50	40
acétaldéhyde (C2)	50	28
acétone (C3)	50	20
toluène (C7)	50	13
heptane (C7)	50	12

Tableau 1 : Composition de la matrice gazeuse modèle « air intérieur standard »

1.3.2. Matrice gazeuse « air intérieur zone urbaine »

Une matrice gazeuse typique d'un air intérieur en zone urbaine est principalement influencée par la pénétration des composés émis par le trafic routier introduit lors du renouvellement d'air par le système de ventilation en particulier. Les gaz d'échappement sont les principales sources de pollution introduites depuis l'air extérieur vers l'air intérieur. Ces gaz contiennent principalement du dioxyde de carbone (CO₂), du monoxyde de carbone (CO), des oxydes d'azote (NO et NO₂), du dioxyde de soufre (SO₂), des hydrocarbures aliphatiques (alcanes), carbonyles (Acroléine, Formaldéhyde), aromatiques (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène – BTEX), voire poly-aromatiques (Benzo(a)pyrène), et des particules. En matière de réglementation portant sur l'air intérieur, seul le formaldéhyde (50 µg.m⁻³), CO (30 000 µg.m⁻³) et le benzène (30 µg.m⁻³) sont concernés par une valeur guide court terme. Néanmoins, certains auteurs se sont intéressés à l'évaluation du risque lors de l'exposition aux gaz d'échappement en considérant les composés majoritaires (CO, NO, NO₂, particule Diesel)²⁹.

COV	Concentration typique	
	µg/m ³	ppb
formaldéhyde (C1)	50	40
acétaldéhyde (C2)	50	28
2-pentène (C4)	100	44
benzène (C6)	50	16
toluène (C7)	100	26
heptane (C7)	100	17

Tableau 2 : Composition de la matrice gazeuse modèle « air intérieur zone urbaine »

Dans le cadre d'un guide méthodologique datant de 2004 à destination de la direction générale de la santé³⁰, Cassadou et al. proposent une sélection de polluants typiques des gaz d'échappement, hiérarchisés à la fois par rapport à leurs niveaux de concentrations et au risque sanitaire qu'ils présentent. Dans l'ordre de priorité, les COV retenus sont :

²⁶ Décret n° 2011-1727 du 02/12/11 relatif aux valeurs-guides pour l'air intérieur pour le formaldéhyde et le benzène, *Journal Officiel* n°280 du 4 dec. 2011

²⁷ Directive 2008/50/CE du parlement européen et du conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe, *Journal Officiel Européen* du 11 Juin 2008

²⁸ N. Bonvallot, C. Mandin, P.A. Cabanes, F. Dor, Y. Le Moullec, J.U. Mulot, S. Kirchner, R. Alary, *Air Pur*, 74 (2008) 49-55

²⁹ B. Courtois, F. Diebold, A. Le Brech, D. Lafon, *INRS – Note Documentaires* 2239 (2005) 45-62

³⁰ S. Cassadou, I. Nicoulet, J. Noppe, M. Chiron, A. Rouhan, A. Barneaud, C. Bassi, L. Calovi, J.P. Vinot, H. Desqueyroux, V. Nedellec, *Direction Générale de la Santé*, (2004), 71 p.

Benzène, Formaldéhyde, 1,3-butadiène et Acétaldéhyde. Sur la base de ces données bibliographiques, nous proposons de travailler, dans le cadre du projet sur une matrice gazeuse représentative d'un air intérieur sous forte influence urbaine telle que décrite dans le Tableau 2. L'intérêt de cette matrice, outre le fait qu'elle représente un grand nombre d'environnement intérieur, est d'évaluer (i) l'effet de prédominance des composés aromatiques sur la génération de composés secondaires lors du traitement et (ii) la durabilité des performances de traitement en présence de composés connus pour leur aptitude à s'adsorber fortement sur les photocatalyseurs à base de TiO_2 , notamment les COV aromatiques.

1.3.3. Matrice gazeuse « air intérieur hospitalier » :

Le secteur médical représente pour les fabricants de systèmes de traitement d'air un marché très important et les systèmes photocatalytiques tendent à être de plus en plus proposés et installés par les fabricants dans ces milieux très spécifiques. Les besoins en termes de qualité de l'air dans les espaces médicaux devraient être déclinés à la fois sur des performances d'épuration chimiques et microbiologiques. Cependant, comme le soulignent Berrude et al.³¹, les performances des systèmes de traitement sont strictement évaluées sur des critères microbiologiques³² (virus, bactéries,...) et non vis-à-vis des capacités de traitement des COV présents pourtant extrêmement spécifiques et concentrés dans ce type d'environnement. En effet, en milieu hospitalier, la concentration totale en COV est généralement comprise entre 400 et 4000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et se situe autour de 9000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ dans certains blocs opératoires. De telles concentrations en COV et pourraient d'ailleurs être à même de modifier les capacités d'épuration microbiologiques des systèmes en place. Les COV majoritairement rencontrés présentent une structure organique fortement halogénée, ils sont utilisés comme gaz anesthésiants (halothane, isoflurane, sevoflurane,...). Le co-polluant inorganique majoritaire provient lui aussi des activités relatives à l'anesthésie, il s'agit de N_2O . Le formaldéhyde, fortement utilisé pour le traitement des tissus organiques, ainsi que l'isopropanol présent dans les solutions hydro-alcooliques de désinfection, sont aussi des composés particulièrement représentés. Berrude et al.³¹ expliquent par ailleurs la présence accrue d'acétaldéhyde dans ces environnements par le fait que ce composé proviendrait de la dégradation des alcools présents. Il ne s'agit pas ici d'évaluer les performances de traitement d'un point de vue microbiologique, mais d'évaluer le comportement des systèmes photocatalytiques vis-à-vis d'une matrice gazeuse typique d'un air hospitalier telle que définie dans le Tableau 3.

COV	Concentration typique	
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppb
formaldéhyde (C1)	200	160
acétaldéhyde (C2)	100	112
halothane (C2)	400	50
isopropanol (C3)	200	80
toluène (C7)	100	26

Tableau 3 : Composition initiale de la matrice gazeuse modèle «air intérieur hospitalier»

1.3.4. Matrice gazeuse « air intérieur bâtiment bois »

La prise en compte croissante des critères de développement durable dans le domaine de la construction en termes de matériaux (bio-sourçages, recyclabilité) et de performances énergétiques (isolation thermique) tend à promouvoir la mise en œuvre du bois. La solution bois tend à s'imposer tant dans l'immobilier d'entreprise, les locaux industriels que l'habitat. La mise en œuvre d'un tel matériau s'accompagne d'émissions spécifiques. Les composés émis par le bois sont majoritairement des monoterpènes³³. Le bois ne représente pas la seule source de monoterpènes en air intérieur, les cires, les plantes et d'une manière générale les parfums peuvent eux aussi contribuer aux émissions^{34,35}. Cependant, la présence de bois accroît de manière significative la diversité et les niveaux de concentration en

³¹ A. Berrude, D. Cavereaux, L. Mosqueron, *Air Pur* 80 (2011) 31-38

³² C. Guillard, T.H. Bui, C. Felix, V. Moules, B. Lina, P. Lejeune, *Compte-Rendus Chimie*, 11 (2008) 107-113

³³ C. Marlay, G. Lognay, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 15 (2011) 611-622

³⁴ W.W. Nazaroff, C.J. Weschler, *Atmos. Environ.*, 38 (2004) 2841-2865

³⁵ P. Wolkoff, P.A. Clausen, C.K. Wilkins, G.D. Nielsen, *Indor Air*, 10 (2000) 82-91

monoterpènes. L' α -pinène, le limonène et le camphène sont les trois monoterpènes prépondérants dans les bâtiments en bois. La réactivité marquée de ces composés avec un oxydant tel que l'ozone (O_3) tend à transformer la composition de l'air intérieur³³. La réaction d'ozonolyse peut être la source des certains radicaux, mais aussi de sous-produits d'oxydation irritants. Par ailleurs, cette même réaction peut conduire à la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS)³⁶. L'oxydation partielle des monoterpènes pourrait se produire de la même manière à la surface d'un photocatalyseur lors du traitement d'une telle atmosphère. La spécificité de cet environnement permet ainsi de renseigner la formation potentielle de sous-produits secondaires organiques à la fois gazeux, mais aussi particulaires tels que des aérosols organiques secondaires (AOS). La proposition de composition de la matrice gazeuse typique de l'air intérieur d'un bâtiment en bois est reportée dans le Tableau 4.

COV	Concentration typique	
	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppb
formaldéhyde (C1)	50	40
acétaldéhyde (C2)	50	28
acétone (C3)	50	20
toluène (C7)	50	13
α -pinène (C10)	200	36

Tableau 4 : Composition initiale de la matrice gazeuse modèle « air intérieur bâtiment bois »

1.4. Objectifs du projet ETAPE

L'objectif principal du projet ETAPE est de caractériser les performances et l'innocuité de systèmes de traitement d'air par photocatalyse dans des situations de fonctionnement types, proches des conditions réelles d'utilisation. Il s'agit donc pour cela de réaliser cette étude (i) à l'aide de systèmes réels disponibles dans le commerce, et (ii) dans des conditions expérimentales mimant la réalité de l'air intérieur en termes de COV (diversité, spécificité, niveaux de concentration, humidité) et de présence de co-polluants inorganiques. Cet objectif principal peut être décliné en cinq sous-objectifs :

- ❶ Evaluer les performances des systèmes de traitement d'air par photocatalyse dans des conditions réelles de traitement correspondant à des matrices gazeuses spécifiques de divers environnements intérieurs
- ❷ Renseigner la diversité des sous-produits potentiellement formés au cours des traitements photocatalytiques des diverses matrices gazeuses en termes de COV secondaires et d'AOS.
- ❸ Evaluer l'émission de particules inorganiques provenant des matériaux photocatalytiques au cours du fonctionnement des systèmes.
- ❹ Déterminer les paramètres du procédé à l'origine des limitations observées au cours des traitements.
- ❺ Comparer les performances de divers systèmes commerciaux entre elles et proposer une évolution normative pour les systèmes de traitement d'air intérieur par photocatalyse.

1.5. Structuration du projet ETAPE

Le projet ETAPE est structuré autour de cinq tâches numérotées de 0 à 4, dont trois tâches opérationnelles numérotées de 1 à 3. La tâche 0 dédiée à la coordination du projet, ainsi que la tâche 4 centrée sur la valorisation des résultats du projet ETAPE sont des tâches transversales qui, pour la tâche 0, commence avant le projet, et pour la tâche 4, se poursuit au-delà. La tâche 1 vise à définir les deux systèmes commerciaux sur lesquels les études sont

³⁶ M. Duncianu, Thèse de Doctorat, Réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils. Université Lille 1 Sciences et Technologies - 20/04/2012

conduites. Le projet ETAPE vise à donner une évaluation des performances des systèmes de traitement d'air par photocatalyse, tant du point de vue des phénomènes physico-chimiques impliqués dans les réactions de traitement, que du point de vue des paramètres procédés permettant l'optimisation des paramètres de traitement. Ces domaines sont renseignés dans les tâches 2 et 3. La Figure 1 propose un schéma de l'organisation du projet, de son découpage en tâches et de l'interaction entre les tâches. La suite du rapport est organisée selon le découpage en tâches du projet. En résumé du contenu de chaque tâches est proposé en début de chaque section correspondante.

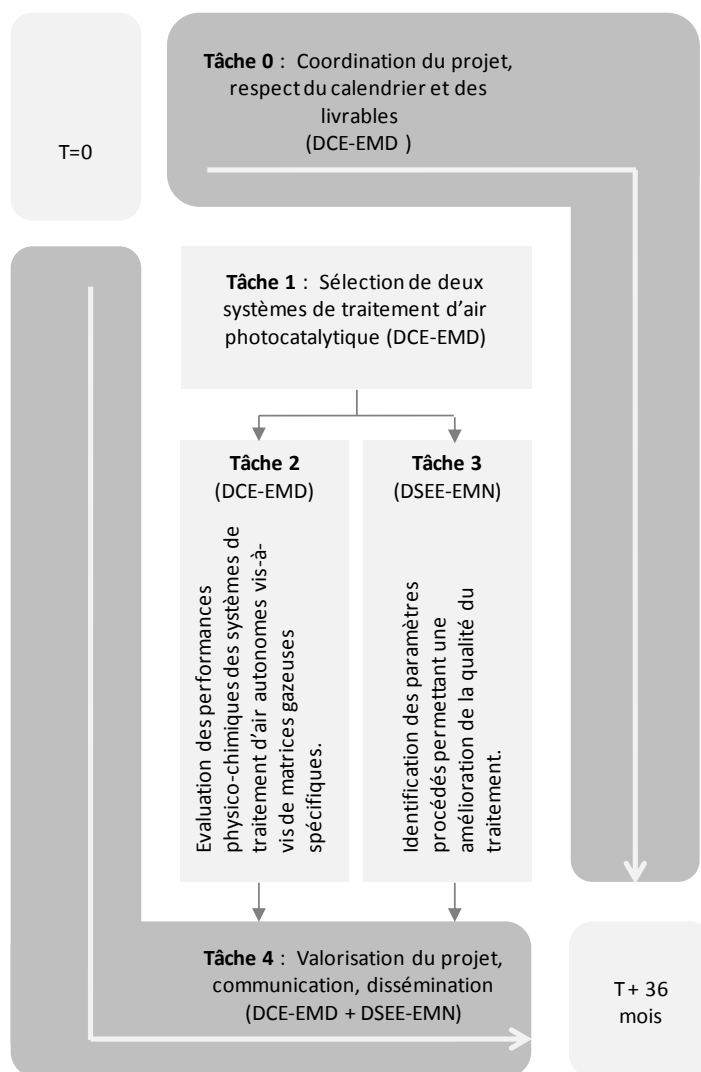







Figure 1 : Organigramme du projet ETAPE et découpage en tâches

2. Sélection des systèmes de traitement d'air photocatalytiques (Tâche 1)

La Tâche 1 du projet ETAPE a consisté à réaliser un état des lieux des différents types de systèmes de traitement photocatalytiques autonomes disponibles sur le marché français. L'objectif de la tâche 1 est de retenir quatre systèmes pour les soumettre aux tests préconisés par la norme XP B 44 013. A l'issue de ces tests, seuls deux systèmes commerciaux ont sélectionnés et utilisés pour la suite du projet ETAPE par les deux partenaires.

2.1. Recensement des systèmes de traitement photocatalytiques autonomes disponibles sur le marché français en 2013

Le recensement des systèmes de traitement photocatalytiques autonomes disponibles sur le marché français est synthétisé dans le Tableau 5. Il a été principalement réalisé à partir d'informations commerciales disponibles sur les sites internet des différents constructeurs. Ce recensement a permis d'identifier 20 systèmes commercialisés et/ou produits par 11 sociétés différentes. Certaines sociétés commercialisent jusqu'à 5 modèles différents. Au cours du recensement 5 paramètres ont été identifiés pour caractériser les systèmes répertoriés dans le Tableau 5 : la géométrie du dispositif, la nature du système d'irradiation, le type de média photocatalytique, la présence ou non de technologie de traitement d'air associée différente de la photocatalyse, le prix. Lorsque ces informations n'ont pas été trouvées, le symbole « Ø » est indiqué dans la case correspondante.

Nom épurateur	Fabricant	Géo-métrie	UV	Débits	Média	Technologie associée	Commentaires	Prix
 TAKKAIR 50	AIR SUR	Cylindre	UV C	20 à 60 m ³ /h	Quartzel (Saint-Gobain)	Filtration particules fines	Production arrêtée. Déjà certifié / TERA Disponibilité ?	Ø
TAKKAIR 100	AIR SUR	Cylindre	UV C	160 m ³ /h	Quartzel (Saint-Gobain)	Filtration particules fines + filtre charbon actif HEPA	Production arrêtée. Déjà certifié / TERA Disponibilité ?	Ø
 TAKKAIR SGQ	AIR SUR	Cylindre	UV C	300 m ³ /h	Quartzel (Saint-Gobain)	Filtration particulaire + filtration oxydative	Technologie couplée → problème	Ø
AELORVE- XP01	AELORVE	Cylindre	UV C	100 m ³ /h	Gel à base de TiO ₂	Le constructeur insiste sur la présence d'UVC	Gel : adaptation possible dans le pilote ? Déjà testé/norme	Ø
 DPA MONO	BIOWIND	Ø	UV A	150 m ³ /h	Ø	Filtration particulaire G4	Produit préconisé dans le traitement d'air de véhicule (ambulance,...)	Ø
 UMDA B250	BIOWIND	Cylindre	UV A/U VC	250 m ³ /h ou 500 m ³ /h	Ø	Filtration particulaire G4 et F7	Débits trop élevés	Ø
 MC707	DAIKIN	Plan		De 60 à 420 m ³ /h	Ø	Filtres, plasma, génération « d'ions négatifs »	Trop de technologies couplées dans le système.	Ø

 Photopure P100	ALCION	Cylindre	UV A	20 m ³ /h	Ø	non	Boutique en ligne non opérationnelle sur site Alcion. Cartouche photocat. disponible au détail.	275 €
 Photoclean P200	ALCION	Cylindre	UV A	50 m ³ /h	Ø	non	Système intéressant car très proche du Takair 500 d'AirSur → comparaison ?	550 €
 Photoclean P800	ALCION	Plan ?	UV A	300 à 400 m ³ /h	Ø	non	Débits trop élevés	Ø
 Corkage	ALCION	Plan ?	UV A	500 m ³ /h	Ø	non	Débits trop élevés	Ø
 Photoclean P1000	ALCION	Cylindre ?	UV A	500 m ³ /h	Ø	non	Débits trop élevés	Ø
 Biolysair Dual Pass	BIOLYSAIR	Cylindre	UV C	70 à 200 m ³ /h	Quartzel (Saint-Gobain)	Filtre primaire anti-poussière. UVC	Usage recommandé air intérieur, pas en industrie. Pièce de 50 à 200 m ³ . Testé par le Certech.	1064 €
 SUNA Environ ^t 60I	SUNA Environ ^t	Plan ?	UV C ?	10-60 m ³ /h	Ø	UVC ?	Testé par Intertek. Suna semble revendre du matériel AirSur.	Ø
 HEGOA	ANEMO air treatment	Ø	UV C	De 50 à 100 m ³ /h	Ø	Filtration particulaire UVC	Labellisé GreenTech	Ø
 AERIS	ANEMO air treatment	Ø	UV C	100-200 m ³ /h	Ø	Filtration particulaire UVC	Labellisé GreenTech	Ø





 BORA	ANEMO air treatment	Cylindre	UV C	5-15 m ³ /h	Ø	Filtration particulaire UVC	Labellisé GreenTech	Ø
 AIRCAT 1500	BRC SA	Plan ?	UV C	1500-2400 m ³ /h	Quartzel ? (Saint-Gobain)	Filtration particulaire	Débites trop élevés. Entreprise située à Bouaye (44)	# 1350 €
 NSAP 609	NSScensity	Ø	Ø		Ø	Préfiltre+filtre Charbon Actif ?	Aucune info sur le fabricant. Se vend sur des sites commerciaux types ebay, amazon...	Ø
 R.Steril M/L/XL	NANO FRANCE Techno.	Plan ?	UV C	20 à 30 m ³ /h	Plaques trouées couverte de TiO ₂	Ionisation, UVC, ozone ?	Trop de technologies associées.	Ø

Tableau 5 : Synthèse des caractéristiques des épurateurs d'air photocatalytiques présents sur le marché en 2013

Fournisseur : Onze sociétés basées en France ont été identifiées comme constructeur et/ou vendeur de systèmes autonomes de traitement photocatalytique.

Géométrie : Principalement deux géométries de système ont pu être identifiées sur le marché, cylindrique ou plan. Dans le cas de géométries cylindriques, le matériau photocatalytique utilisé est mis en forme en géométrie cylindrique, les lampes UV nécessaires à son activation sont placées au centre du cylindre et/ou à l'extérieur du cylindre. Le flux d'air à traiter traverse généralement le média photocatalytique.

Irradiation : L'activation d'un matériau photocatalytique nécessite l'utilisation de radiations UV (400-100 nm). Sur cette gamme de longueur d'onde trois domaines peuvent être distingués UVA (400-320 nm), UVB (320-280 nm) et UVC (280-100 nm). Les UVA, bien que moins énergétiques, sont tout à fait suffisants pour assurer une activation optimale des photocatalyseurs à base de TiO₂. Néanmoins, sur les 18 systèmes de traitement recensés dont la nature de l'irradiation est connue, seuls 6 systèmes présentent une irradiation par UVA, alors que 12 systèmes sont activés par des UVC. La gamme de longueur d'onde correspondant aux UVC permet d'activer d'autres processus réactionnels que la seule activation du photocatalyseur. D'une part, ce type de radiation permet d'initier de nombreuses réactions photochimiques puisque qu'une part importante de composés organiques volatils présente des bandes d'absorption dans ce domaine de longueur d'onde. D'autre part les UVC sont connus pour leur effet biocide en termes d'inactivation de virus et de bactéries. Pour ces deux raisons, les fabricants s'orientent vers l'utilisation de lampes UVC de manière à induire d'autres processus oxydants que celui photocatalytique et assurer une efficacité potentiellement supérieure.

Débit : La gamme de débits offerte par les systèmes de traitement photocatalytiques autonomes peut varier de 10 à 1500 m³/h. Étonnamment, les dimensions de systèmes d'une même gamme permettant le traitement de 20 m³/h ou de 500 m³/h ne semblent pas radicalement différentes. Malheureusement, en dehors du débit d'air maximal traité, les fabricants ne fournissent pas de détails sur le travail de dimensionnement réalisé entre systèmes d'une même gamme. L'étendue de la gamme de débit est un bon révélateur de la diversité des systèmes rencontrés sur le marché.

Média : D'une manière générale les fabricants de systèmes n'indiquent pas sur leur site internet la nature du média photocatalytique utilisé ou le nom de leur fournisseur. Certains précisent que le matériau photocatalytique est bien à base de dioxyde de titane, mais ne donnent pas plus de détails sur sa morphologie. La plupart des constructeurs semblent utiliser des médias commerciaux. Lorsqu'un des partenaires du projet ETAPE avait connaissance de la nature du média photocatalytique mis en œuvre dans un système, par un autre moyen que le site commercial du fabricant ou la fiche technique du produit, cette information a été indiquée dans le **Tableau 5**. Malgré le peu d'informations

disponibles sur ce point, il semble que deux fabricants réalisent eux-mêmes leurs médias photocatalytiques. Il s'agit de 'Aelorve' et de 'Nanofrance technologie'.

Technologie associée : De la même manière que les UVC peuvent être utilisés pour augmenter l'efficacité oxydante du procédé photocatalytique, plus de 50% des systèmes recensés dans le Tableau 1 associent la photocatalyse à une autre technologie (filtration ou oxydation). Même si l'utilisation des UVC est très répandue, cette approche peut être considérée comme le couplage de deux technologies. Du point de vue de la filtration, 12 systèmes sur les 20 recensés intègrent une étape de filtration particulière. Si ces dispositifs peuvent induire un certain piégeage des COV par adsorption, leur impact peut être considéré comme limité. En revanche, deux fournisseurs ont recours à un étage de piégeage des COV sur charbon actif. Dans ce cas, l'impact sur le taux d'élimination des COV peut être considérable et il devient difficile de distinguer ce qui peut être attribué à l'élimination photocatalytique des COV ou à leur adsorption sur charbon actif. De plus, si le renouvellement du charbon n'est pas régulier, son efficacité de piégeage aura tendance à diminuer dans le temps, modifiant ainsi les performances d'un système supposément photocatalytique. Enfin, deux fabricants indiquent que leurs systèmes photocatalytiques présentent aussi un étage d'ionisation. Dans un cas il s'agit d'une production « d'ions négatifs » dont l'efficacité réelle peut être questionnée. Dans l'autre cas il s'agit vraisemblablement de production d'ozone, ce qui peut effectivement conduire à une augmentation de l'efficacité oxydante du système.

Prix : Les sites commerciaux des différents constructeurs de systèmes de traitement autonomes sont rares à fournir des indications de prix. Au cours de nos recherches sur internet il a été néanmoins possible de constater que le prix d'achat d'un système de traitement peut s'étendre sur une fourchette allant de 200 à 2000 €. Les différents constructeurs proposent généralement d'entrer directement en contact avec leurs équipes commerciales afin d'établir un devis adapté à la demande.

2.2. Relations avec les fournisseurs de systèmes de traitement

Les fournisseurs contactés dans le cadre du projet sont parfois réticents à fournir des systèmes de traitement d'air lorsqu'ils apprennent que ceux-ci seront étudiés dans le cadre d'un projet de recherches. Les partenaires du projet sont d'accord pour que ni le nom de la société ni le nom du système de traitement ne soient indiqués dans les rapports destinés au public et les activités de valorisation et de communication, ce point est indiqué aux fournisseurs. Deux motivations à cela : (i) apaiser les craintes des fournisseurs, (ii) éviter que nos résultats ne puissent être repris sous une forme « publicitaire » par un fournisseur. Certains fournisseurs demandent l'accès aux résultats. Il est possible de leur fournir puisque nous ne sommes pas engagés à la confidentialité, mais les modalités d'utilisation des résultats devront être contractualisées au préalable. Rien n'a été établi à ce jour avec les fournisseurs contactés.

2.3. Critères de sélection des systèmes photocatalytiques autonomes pour le projet et hiérarchisation des critères

2.3.1. La question de la représentativité du marché

Dans un souci de représentativité du marché, il aurait été intéressant de retenir des dispositifs typiques du marché français, c'est-à-dire présentant un nombre de ventes important. Deux dispositifs semblent se distinguer du point de vue de leur pénétration sur le marché : (i) l'unité de traitement photocatalytiques de Daikin, (ii) les systèmes commercialisés par Habitat Confort Santé. Cependant, dans les deux cas, il ne s'agit pas de traitements spécifiquement photocatalytiques. En effet, pour le premier, il s'avère que les systèmes comportent aussi un électro-filtre et un étage d'ionisation par plasma ; pour le deuxième, un ionisateur d'air et un étage à charbon actif viennent compléter la partie photocatalytique. Dans le cadre du projet ETAPE, centré sur le traitement photocatalytique, ce type de systèmes ne peut pas être retenu pour la suite du projet.

2.3.2. Critères de sélection des systèmes pour le projet ETAPE

Par rapport à la diversité des systèmes recensés, il apparaît que tous ne sont pas compatibles avec les objectifs du projet ETAPE. Il est donc nécessaire de confronter les caractéristiques des systèmes recensés avec le cadre technique et scientifique du projet.

Fournisseur : Initialement ce critère n'est pas un paramètre limitant du point de vue des partenaires du projet. En revanche, suite à des prises de contact avec certains constructeurs pour la réalisation de devis pour des systèmes de traitement, il s'avère que plusieurs sont assez circonspects par rapport au fait de nous fournir des systèmes qui seront testés dans le cadre d'un projet de recherche.

Géométrie : Il pourrait être intéressant de conserver parmi les deux dispositifs retenus un dispositif dont la géométrie est cylindrique et l'autre plane. Ce paramètre permettrait de renseigner la diversité rencontrée.

Irradiation UV : De manière à n'évaluer que des processus photocatalytiques d'élimination des COV, les systèmes comportant un dispositif d'irradiation par lampes UVA devraient être privilégiés. Cependant, face au nombre très important de systèmes fonctionnant sous UVC, il peut être nécessaire de retenir aussi un dispositif UVC de manière à rester représentatifs des systèmes recensés sur le marché. Il serait alors possible de changer nous-même les lampes d'irradiation, de manière à évaluer si l'utilisation d'UVC présente réellement un intérêt pour l'élimination des COV.

Débit : Les dispositifs caractérisés par des débits d'air inférieurs à 100 m³/h seront privilégiés dans le cadre du projet ETAPE. En effet, les tests des performances des systèmes retenus seront réalisés (i) dans une boucle dont les débits classiques de fonctionnement se situent entre 20 et 200 m³/h ; (ii) dans une pièce expérimentale dont le volume est d'environ 40 m³, des débits supérieurs à 100 m³/h ne seraient pas adaptés aux équipements mis en œuvre dans le projet.

Média : Les partenaires du projet ETAPE n'ont pas de contraintes particulières par rapport à la nature des médias photocatalytiques utilisés. A l'Ecole des Mines de Nantes, le média sera extrait du système de traitement puis inséré dans la boucle de test de manière à faire varier les paramètres du procédé.

Technologie associée : De manière à n'évaluer que les performances du procédé photocatalytique, les dispositifs présentant des sources d'ions ou d'ozone, ou encore des étages adsorbants à base de charbon actif ne seront pas retenus. En effet ils pourraient contribuer trop fortement ou de manière non maîtrisable à l'élimination des COV. La présence d'étapes de préfiltration des particules n'est pas un problème du point de vue des partenaires du projet.

Prix : Ce paramètre n'a pas été limitant dans le cadre du projet.

Quatre critères ont été validés par la consortium du projet et l'ingénieure ADEME en charge du suivi du projet pour le choix des systèmes, ils apparaissent ci-dessous dans leur ordre d'importance :

- 1- **Le débit indiqué par le fournisseur** : celui-ci doit être compatible avec les deux dispositifs dans lesquels les systèmes seront testés. Les partenaires sont d'accord pour cibler des systèmes offrant des débits théoriques inférieurs à 100 m³/h.
- 2- **Représentativité du marché** : les études réalisées dans le cadre du projet ETAPE doivent être les plus représentatives possible du marché des systèmes de traitement photocatalytiques autonomes. Cette représentativité doit être prise en compte à la fois à travers des critères techniques, mais aussi de volume de ventes, et donc de la présence sur le marché. Les partenaires indiquent néanmoins que très peu d'information sont disponibles sur la répartition du marché des systèmes de traitement d'air autonomes par photocatalyse entre les différents fabricants.
- 3- **La géométrie des systèmes** : deux types de géométrie se distinguent sur le marché, plane ou cylindrique, aucune information n'est disponible sur l'impact de la géométrie sur les performances des systèmes. Les partenaires souhaitent cibler si possible des dispositifs représentatifs des deux configurations.
- 4- **La nature de l'irradiation** : deux types d'irradiation sont disponibles sur le marché, UVA ou UVC. Malgré les questions qui se posent sur la possibilité de réactions photochimiques induites par les UVC en plus des réactions photocatalytiques, l'irradiation par UVC étant largement représentée sur le marché, les partenaires sont d'accord pour cibler des dispositifs représentatifs des deux types d'irradiation. Par ailleurs, après vérification des spectres d'absorption UV-visible des COV retenus dans le cadre du projet ETAPE, il s'avère qu'en dehors de l'halothane, le risque de photolyse par UVC des autres COV est quasi nul.

Sur cette base, les partenaires du projet ont retenu les quatre systèmes suivants : *DPA-Mono* de Biowind, *Photopure* de Alcion, *XP01* de Aelorve et *Takkair-50* de AirSûr. Cependant, le fournisseur Aelorve n'a pas été en mesure de fournir le dispositif retenu, il a donc été remplacé d'un commun accord entre les partenaires par le dispositif Germi-R75 de

UVGermi qui présente des caractéristiques techniques équivalentes. Les quatre dispositifs retenus pour le projet, acquis et envoyés en test chez TERA Environnement suivant la norme XP-B-44-013 sont listés et décrits dans le Tableau 6.

Système	Fournisseur	Géométrie	Irradiation	Débit
DPA Mono	Biowind	plan	UVA	100m ³ /h
Photopure P100	Alcion	cylindrique	UVC	20m ³ /h
Germi-R75	UVGermi	cylindrique	UVC	100m ³ /h
Takkair 50	AirSûr	cylindrique	UVC	50m ³ /h

Tableau 6 : Liste des systèmes de traitement photocatalytiques retenus pour être testés suivant la norme XP B 44 013

2.4. Tests des systèmes de traitement retenus suivant la norme XP-B-44-013

Mines Douai a été en charge de faire établir les devis en contactant les fournisseurs, Mines Nantes a été en charge de passer les commandes car cette ligne budgétaire était attribuée à Mines Nantes. La norme XP B 44 013 propose d'évaluer les performances de système photocatalytiques autonomes de traitement de l'air au sein d'une enceinte présentant un volume minimum de 1 m³. Les conditions des tests dans l'enceinte doivent être : T = 22°C, P = 1 bar et RH = 50%. Ces paramètres doivent être enregistrés au cours du test dans l'enceinte. Après avoir déterminé les niveaux de blancs des COV présents dans l'enceinte et déterminé le taux de renouvellement d'air naturel de l'enceinte, la norme propose d'exposer chaque dispositif de traitement d'air à un mélange de 4 COV : acétone, acétaldéhyde, heptane et toluène. La concentration maximale des niveaux de blancs exprimée en COV totaux doit être inférieure à 50 ppb en début de test avant injection des COV. Les concentrations individuelles initiales de chaque COV injecté peuvent être de 250 ppb +/- 10% si l'objectif du test est de rechercher les sous-produits potentiellement formés par le système photocatalytique, et de 1000 ppb +/- 10% si l'objectif du test est de quantifier les CO₂ formés lors de l'oxydation photocatalytique des COV injectés.

Quatre critères de qualification des systèmes photocatalytiques sont proposés par la norme XP B 44 013 :

- (i) l'analyse des sous-produits organiques potentiellement formés à t = 0 min, t = 30-45 min et t = 120-135 min
- (ii) le suivi de la concentration en ozone dans l'enceinte au cours du test
- (iii) le suivi par olfactométrie dynamique de l'air de l'enceinte suivant la norme NF EN 13725
- (iv) le suivi de la concentration en CO₂ dans l'enceinte pour évaluer la minéralisation des COV

Les résultats concernant la disparition des COV primaire injectés (acétone, acétaldéhyde, heptane et toluène) visent à permettre de calculer les CADR (Clean Air Delivery Rate) respectifs de chaque COV exprimé en m³/h. Le CADR est défini suivant l'Équation 1, où V correspond au volume de l'enceinte (m³), k_n au taux de décroissance naturelle du COV dans l'enceinte (h⁻¹) et k_e au taux de décroissance du COV en présence de l'épurateur activé (h⁻¹).

Équation 1 :
$$\text{CADR} = V \cdot (k_e - k_n)$$

2.4.1. Principaux résultats des tests normés sur DPA Mono (Biowind)

Les conclusions principales pour l'épurateur **DPA Mono** de Biowind testé avec un débit théorique de 100 m³/h sont :

- ① Le système conduit à la production de formaldéhyde au cours de la phase de test. Le niveau de formaldéhyde passe de 5 ppb (blanc enceinte) à 43 ppb après 30 min de fonctionnement puis diminue à 5 ppb après 4 heures de fonctionnement. Le formaldéhyde apparaît ici comme un intermédiaire réactionnel puisque ce système conduit à la fois à sa formation, mais aussi à son élimination.
- ② Le système ne génère pas d'ozone.
- ③ Plusieurs COV, différents des COV primaires injectés, sont observés dans l'enceinte au cours de la phase de test, la majorité d'entre eux ne provient pas de la dégradation des COV primaires injectés, mais vraisemblablement du système de traitement lui-même : des cyclohexanes et cyclopentanes, ainsi que plusieurs siloxanes et isocyanates sont

détectés et quantifiés dans l'enceinte au cours du test. Il est suggéré que ces COV soient émis par les matériaux constituant la structure du système.

- ④ Les CADR calculés pour les COV primaires injectés dans l'enceinte sont regroupés dans le Tableau 7.

COV primaire	CADR (m ³ /h)
Acétaldéhyde	3,5
Acétone	1,2
Heptane	0,8
Toluène	1,6

Tableau 7 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en m³/h pour chacun des COV testés suivant la norme XP B 44 013 en présence du dispositif DPA Mono (Biowind)

2.4.2. Principaux résultats des tests normés sur Photopur (Alcion)

Les conclusions principales pour l'épurateur **Photopure** d'Alcion testé avec un débit théorique de 20 m³/h sont :

① Le système conduit à la production de formaldéhyde au cours de la phase de test. Le niveau de formaldéhyde passe de 7 ppb (blanc enceinte) à 90 ppb après 30 min de fonctionnement puis 150 ppb après 4 heures de fonctionnement. Le formaldéhyde produit ou émis n'est visiblement pas éliminé par le système, il s'accumule dans l'enceinte sur l'ensemble de la durée du test.

② Le système ne génère pas d'ozone.

③ Plusieurs COV, différents des COV primaires injectés, sont observés dans l'enceinte au cours de la phase de test, la majorité d'entre eux ne provient pas de la dégradation des COV primaires injectés, mais vraisemblablement du système de traitement lui-même : 2-méthylhexane, acide acétique butyle ester, m et p-xylène, o-xylène. Il est suggéré que ces COV soient émis par les matériaux constituant la structure du système.

- ④ Les CADR calculés pour les COV primaires injectés dans l'enceinte sont regroupés dans le Tableau 8.

COV primaire	CADR (m ³ /h)
Acétaldéhyde	0,9
Acétone	0,4
Heptane	0,7
Toluène	0,8

Tableau 8 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en m³/h pour chacun des COV testés suivant la norme XP B 44 013 en présence du dispositif Photopur (Alcion)

2.4.3. Principaux résultats des tests normés sur Germi-R75 (UVGermi)

Les conclusions principales pour l'épurateur **Germi-R75** de UVGermi avec un débit de traitement de 100 m³/h sont :

① Aucune production de formaldéhyde observée. Le niveau de blanc de formaldéhyde initialement 24 ppb diminue en dessous des limites de quantification après 4 heures de fonctionnement. Ce comportement suggère une capacité de traitement élevée.

② Le système ne génère pas d'ozone.

③ Le système conduit à la formation et à l'élimination de trois intermédiaires réactionnels issus de la dégradation du toluène : le phénol, le benzaldéhyde et le benzène. Ces espèces voient leurs concentrations diminuer au-delà de 1 à 2 heures de traitement suggérant une capacité oxydante suffisante du système pour éliminer lui-même les intermédiaires réactionnels qu'il produit. Ceux-ci ne sont donc que transitoirement présents dans l'air de l'enceinte.

④ Le système conduit à l'émission de traces de siloxanes. Ces composés ne correspondent pas à des espèces attendus dans le mécanisme de dégradation des COV primaires injectés, elles proviennent vraisemblablement des matériaux constituant le système lui-même.

⑤ Les CADR calculés pour les COV primaires injectés dans l'enceinte sont regroupés dans le Tableau 9.

COV primaire	CADR (m ³ /h)
Acétaldéhyde	21,3
Acétone	8,6
Heptane	8,2
Toluène	18,4

Tableau 9 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en m³/h pour chacun des COV testés suivant la norme XP B 44 013 en présence du dispositif Germi-R75 (UVGermi)

2.4.4. Principaux résultats des tests normés sur Takkair 50 (AirSûr)

Les conclusions principales pour l'épurateur **Takkair-50** de AirSûr avec un débit de traitement de 50 m³/h sont :

① Une production de formaldéhyde, mais nettement plus faible que dans le cas du système Photopure. Le niveau de formaldéhyde passe de 6 ppb (blanc enceinte) à 31 ppb après 30 min, puis 18 ppb après 4 heures de fonctionnement. Le formaldéhyde apparait ici comme un intermédiaire réactionnel puisque ce système conduit à la fois à sa formation, et à son élimination.

② Le système ne génère pas d'ozone.

③ Le système conduit à la formation et à l'élimination de plusieurs intermédiaires réactionnels tels que la méthyle-éthyle-cétone, l'acétate d'éthyle, et le benzène. Ces espèces correspondent bien à des composés attendus dans le mécanisme de dégradation des polluants primaires injectés. Par ailleurs, toutes voient leurs concentrations diminuer au-delà de 1 à 2 heures de traitement suggérant une capacité oxydante suffisante du système pour éliminer lui-même les intermédiaires réactionnels qu'il produit. Ceux-ci ne sont donc que transitoirement présents dans l'air de l'enceinte.

④ Le système conduit à l'émission de cyclohexane et d'acide formique butyle ester. Ces composés ne correspondent pas à des espèces attendus dans le mécanisme de dégradation des COV primaires injectés, elles proviennent vraisemblablement des matériaux constituant le système lui-même.

⑤ Les CADR calculés pour les COV primaires injectés dans l'enceinte sont regroupés dans le Tableau 10.

COV primaire	CADR (m ³ /h)
Acétaldéhyde	7,6
Acétone	16,1
Heptane	17,1
Toluène	17,1

Tableau 10 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en m³/h pour chacun des COV testés suivant la norme XP B 44 013 en présence du dispositif Photopur (Alcion)

2.5. Bilan des tests et systèmes de traitement sélectionnés

A l'issue des tests réalisés suivant la norme XP B 44 013, les performances des quatre dispositifs de traitement autonomes par photocatalyse peuvent être comparées suivant trois critères principaux : (i) les valeurs de CADR pour chacun des quatre COV primaires injectés, (ii) la formation de sous-produits gazeux secondaires liée au traitement des COV primaires et (iii) l'émission d'espèces en phase gazeuse par les matériaux constituant les dispositifs eux même. Il s'avère que si les spécifications techniques et les revendications des quatre systèmes semblaient théoriquement proches, leurs performances à l'issue des tests sont particulièrement contrastées (Figure 2). Les dispositifs Photopur et DPA Mono présentent les valeurs de CADR les plus faibles. Le système Photopur est caractérisé par des valeurs de

CADR allant de 0,4 m³/h pour l'acétone à 0,9 m³/h pour l'acétaldéhyde. Le système DPA Mono est caractérisé par des valeurs de CADR comprises entre 0,8 m³/h pour l'heptane et 3,5 m³/h pour l'acétaldéhyde. La norme XP B 44 013 ne propose aucune valeur de référence ou valeur seuil permettant de situer les performances d'un système. Deux raisons principales peuvent être évoquées : (i) le calcul des CADR intègre le volume de l'enceinte de test, qui est au minimum de 1 m³ mais potentiellement variable d'un laboratoire à l'autre, (ii) les valeurs de CADR sont nécessairement dépendantes du débit de fonctionnement du système de traitement, or ce paramètre n'est pas intégré au calcul du CADR, limitant ainsi les comparaisons possibles entre les dispositifs. Néanmoins, les valeurs de CADR obtenues en présence du dispositif Takkair 50 sont comprises entre 7,6 m³/h pour l'acétaldéhyde et 17,1 m³/h pour le toluène et l'heptane. De la même manière, les CADR du dispositif Germi-R75 varient entre 8,2 m³/h pour l'heptane et 21,3 m³/h pour l'acétaldéhyde. Ces deux derniers systèmes présentent donc en moyenne des valeurs de CADR supérieures d'un ordre de grandeur par rapport au dispositif fournis par Alcion et Biowind.

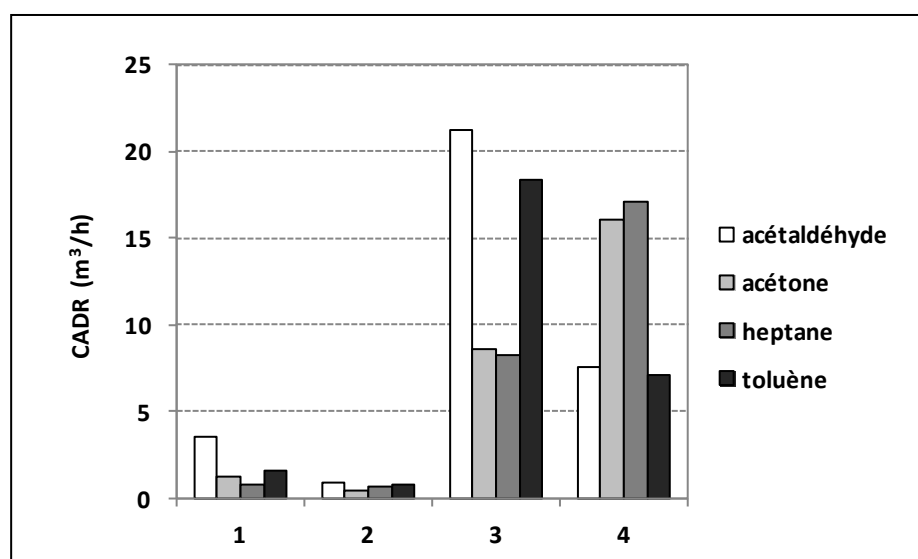


Figure 2 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en m³/h déterminés pour chacun des COV suivant la norme XP B 44 013 en présence des quatre systèmes de traitement testés : (1) DPA Mono par Biowind, (2) Photopur par Alcion, (3) Germi R75 par UVGermi, et (4) Takkair 50 par AirSûr

Produits secondaire : Parmi les COV identifiés au cours du test et différent des COV primaire injectés, le formaldéhyde est le sous-produit principal émis par le traitement photocatalytique de la matrice proposé par la norme. Les performances les plus préoccupantes en matière de qualité de l'air intérieur sont celle du système Photopur qui se caractérise par la formation continue de formaldéhyde au cours du test. La concentration en formaldéhyde atteint 150 ppb à l'issue de 4 heures de fonctionnement. Ce système produit du formaldéhyde mais n'est pas à même de la détruire. Les systèmes Takkair-50 et DPA Mono se caractérise aussi par une production de formaldéhyde au cours du test, mais sa concentration tend à diminuer avant la mesure réalisée après 4 heures de fonctionnement. Ces systèmes conduisent donc à une production transitoire de formaldéhyde. S'ils produisent du formaldéhyde, ils apparaissent à même de l'éliminer sur un temps de traitement suffisamment long. Le système Germi-R75 est celui qui présente les meilleures performances du point de vue de la formation de produits secondaires. Il conduit à diminuer le niveau de blanc de l'enceinte de test en formaldéhyde. Néanmoins, certains sous-produits potentiellement issus de la dégradation du toluène sont transitoirement observés, notamment le benzaldéhyde. Le système Photopur est, du point de vue de la formation des espèces secondaires, un dispositif inadapté à un traitement de l'air satisfaisant.

Emission en COV : Le suivi temporel de la disparition des COV de la matrice primaire injectée et la caractérisation des sous-produits de réaction permettent de mettre en évidence d'éventuels COV qui seraient émis par les matériaux du dispositif lui-même. La distinction entre les COV issus de la dégradation des COV primaires et les COV émis par les matériaux constituant les dispositifs peut être établie à partir de la connaissance des mécanismes de dégradation des COV primaires. D'une manière générale la dégradation photocatalytique d'un COV conduit, en termes de sous-produits gazeux, à la formation possible de COV de masses molaires inférieures et présentant généralement une ou plusieurs fonctions oxygénées. Considérant la matrice gazeuse primaire injectée (acétaldéhyde, acétone, heptane et toluène), les

COV identifiés dans l'enceinte tels que des siloxanes, des isocyanates ou des xylènes, ne proviennent vraisemblablement pas de la dégradation de cette matrice. Par ailleurs ces espèces ne sont pas observées dans les blancs d'enceinte. Par conséquent, elles peuvent être considérées comme émises par les matériaux constituant les dispositifs de traitement. Les quatre dispositifs testés sont caractérisés par des émissions issues de leurs matériaux constitutifs.

Sélection de deux systèmes pour la suite du projet : Considérant que le projet vise à soumettre les systèmes à des conditions réalistes de traitement plus sévères que celles proposées par la norme XP B 44 013, les deux systèmes retenus pour la suite du projet sont ceux qui associent (i) des CADR élevés, (ii) des quantités de sous-produits réduites et (iii) des quantités de COV émis par les matériaux du dispositif faibles. Les systèmes retenus pour la suite du projet sont donc Germi-R75 de UVGermi et Takkair-50 de AirSûr.

3. Développement d'une chambre expérimentale de grand volume : IRINA (Tâche 2 - Mines Douai)

Dans le cadre du projet ETAPE, le partenaire Mines Douai a choisi de développer une chambre expérimentale novatrice de grand volume permettant de reproduire en laboratoire les conditions réelles de l'air intérieur. Dans un premier temps, un état de l'art des chambres expérimentales développées au cours des 30 dernières années est proposé. Il permet de mettre en perspectives (i) les caractéristiques, (ii) les potentialités et (iii) les limites des chambres utilisées jusqu'alors. Dans un second temps la chambre expérimentale développée, réalisée et validée au cours de la première année du projet ETAPE par Mines Douai est présentée.

3.1. Les chambres expérimentales pour l'étude de la qualité de l'air intérieur : état de l'art.

3.1.1. Introduction

La mise en œuvre des chambres expérimentales pour l'étude de la qualité de l'air intérieur s'est développée au cours des trois dernières décennies principalement suivant trois axes expérimentaux :

- ① L'étude de l'émissions de polluants en air intérieur ^{37, 38, 39, 40, 41}
- ② L'étude de la transformation des polluants en air intérieur ^{42, 43, 44}
- ③ L'étude des procédés de dépollution de l'air intérieur ^{45, 46}

Ces chambres sont particulièrement utiles pour les études menées sur la qualité de l'air intérieur dans le sens où elles visent à reproduire les conditions de l'air intérieur, tout en contrôlant des paramètres clés tels que l'homogénéisation des polluants ou les variations climatiques. Une large variété de chambres existe à l'heure actuelle tant pour l'étude des COV (Composés Organiques Volatils) que pour celle de particules fines. Toutes sont différentes (taille, matériaux, principe, équipements, etc) mais présentent néanmoins des problématiques similaires de mise en œuvre telle que le contrôle des paramètres opératoires (température, humidité et renouvellement d'air).

3.1.2. Conception des chambres expérimentales

Volume des chambres expérimentales

Le premier paramètre à définir lors de l'élaboration d'une chambre expérimentale est son dimensionnement. La gamme de volume des chambres dans la littérature est très large et varie de quelques litres à plusieurs centaines de m³. La taille d'une chambre est naturellement déterminée par rapport (i) aux études pour lesquelles elle est conçue, (ii) aux possibilités techniques et (iii) aux budgets disponibles. La répartition globale des volumes des chambres expérimentales identifiées dans la littérature est représentée sur la Figure 3. Les chambres expérimentales recensées présentent des volumes compris entre la centaine de litres et plus de 50 m³. La majorité des chambres offrent des volumes inférieurs à 30 m³. Les équipements dont le volume excède cette valeur ne représentent que 20 % des chambres expérimentales recensées. C'est cependant au-delà de 30 m³ que la chambre expérimentale offre un volume comparable avec celui d'une pièce réelle.

³⁷ S.C. Lee, B. Wang, B. *Atmos. Environ.* 38 (2004) 941-951

³⁸ S.O. Baek, R.A. & Jenkin, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 6583-6599

³⁹ T. Vu-Duc, C.K. Huynh, *Environ. Internat.* 15 (1989) 57-64

⁴⁰ S. Lee, S. Lam, H.K. Fai, *Build. & Environ.* 36 (2001) 837-842

⁴¹ H. Guo, F. Murray, S. Lee, S. Wilkinson, *Build. & Environ.* 39 (2004) 179-187

⁴² S. Langer, J. Moldanova, K. Arrhenius, E. Ljungstrom, L. Ekberg, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 4149-4159.

⁴³ D. Paulsen, M. Dommen, A.S.H. Kalberer, R. Prevot, M. Richter, M. Sax, E. Steinbacher, E. Weingerter, U. Baltensperger, *Environ. Sci. & Technol.* 39 (2005) 2668-2678

⁴⁴ Y.T. Huang, C.C. Chen, Y.K. Chen, C.M. Chiang, C.Y. Lee, *Build. & Environ.* 50 (2012) 135-140

⁴⁵ H. Destailats, M. Seiman, D.P. Sullivan, C. Jaquiot, J. Sableyrolles, L. Molins, *Appl. Catal. B: Environ.* 128 (2012) 159-170

⁴⁶ B.U. Lee, M. Yermakov, S.A. Grinshpun, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 4815-4823

Une chambre dont le volume n'excède pas 100 L permet plus de simplicité dans le contrôle des conditions opératoires telles que la régulation de la température, la génération et homogénéisation des polluants, ou encore la régulation de l'hygrométrie. En revanche elle ne présentera pas réellement un fonctionnement similaire aux pièces d'habitations. Malgré les difficultés techniques et expérimentales, et de manière reproduire au mieux les conditions réelles, les études s'appuient généralement sur des chambres de volume supérieur à 20 m³ ^{47, 38, 45, 48}. Les chambres de grandes tailles offrent plus de diversité dans les études réalisables avec, par exemple, la possibilité d'intégrer à la chambres des systèmes de traitement industriels et commerciaux réels, voire d'étudier les effets de l'exposition humaine aux polluants de l'air ^{49, 50, 51, 45}.

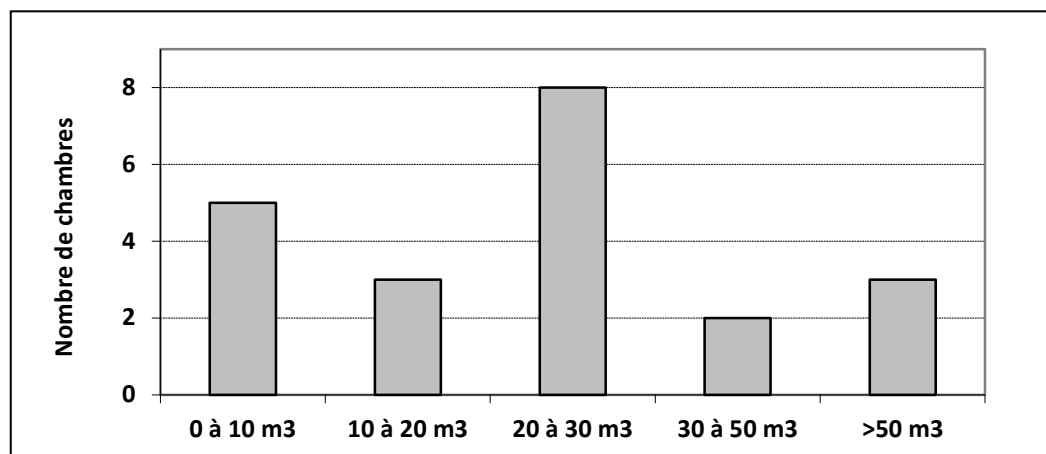


Figure 3 : Distribution en volume (m³) des chambres expérimentales recensées

Choix des matériaux

Le choix du matériau pour le revêtement intérieur d'une chambre expérimentale est un élément essentiel puisqu'il représente potentiellement un puits ou une source de polluants. Il doit en outre être inerte vis-à-vis des polluants étudiés de manière à ne pas induire de réactivité des espèces gazeuses à sa surface.

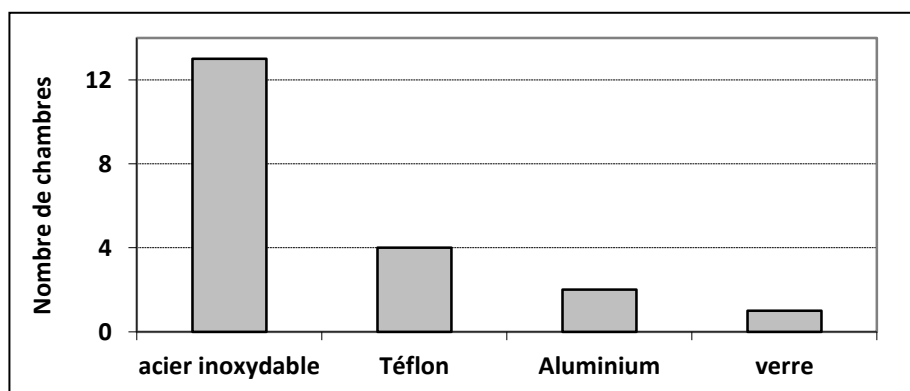


Figure 4 : Distribution des chambres expérimentales recensées dans la littérature en fonction du matériau utilisé pour leur revêtement intérieur

⁴⁷ T. Miclo, (2013) Structure renfermant un compartiment technique et une chambre de mesure pour les polluants de l'air libérés par un élément d'aménagement intérieur. France, Brevet n° 2988844

⁴⁸ K. Sexton, L.M. Webber, S.B. Hayward, R.G. Sextro, *Environ. Internat.* 12 (1986) 351-362.

⁴⁹ R. Kuprov, Design and Characterization of a Human Exposure Chamber and Inversion Episodes in Salt Lake City, Utah. Brigham (2009)

⁵⁰ C. Isaxon, K. Dierschke, J.H. Pagels, A. Wierzbicka, A. Gudmundsson, J. Löndahl, I. Hagerman, M. Berglund, E. Assarsson, U.B. Andersson, B.A.G. Jönsson, J.K. Nojgaard, A. Eriksson, J. Nielsen, M. Bohgard, *J. Aerosol Sci.* 60 (2013) 55-66.

⁵¹ I. Hagerman, C. Isaxon, A. Gudmundsson, A. Wierzbicka, K. Dierschke, M. Berglund, J.H. Pagels, J. Nielsen, A. Assarsson, U.B. Andersson, *Atmos. Environ.* 88 (2014) 165-171

Plusieurs classes de matériaux sont utilisées dans les pièces expérimentales recensées, la distribution de ces pièces en fonction du matériau utilisé pour leur revêtement intérieur est reportée sur la Figure 4. Les quatre matériaux les plus utilisés sont les suivants:

- L'acier inoxydable est le matériau le plus répandu, il équipe plus de 50 % des chambres.
- Le téflon est un matériau intéressant pour limiter les phénomènes d'adsorption / désorption, en revanche, il est plus fragile que l'acier^{43,52} et plus difficile à mettre en œuvre sur des chambres de grand volume.
- L'aluminium est un matériau utilisé pour les chambres de très grand volume⁵³, il est parfois sélectionné pour ses propriétés réfléchissantes, plus généralement pour son coût inférieur à celui de l'acier.
- Le verre est réservé aux chambres de faibles volumes pour des raisons techniques de mise en œuvre et aussi pour des raisons de coût⁴¹. Les chambres en verre excèdent rarement la centaine de litres.

3.1.3. Contrôle des conditions opératoires

Le contrôle des conditions opératoires est essentiel dans la mise en œuvre des chambres expérimentales. Trois paramètres sont à prendre en compte : (i) la ventilation, (ii) la température, et (iii) l'humidité relative. La maîtrise de ces trois paramètres est particulièrement dépendante du mode de fonctionnement des chambres. Deux modes peuvent être rencontrés:

- **Ouvert** : de l'air extérieur à la chambre est introduit en continu afin de mimer une pièce réelle équipée d'une VMC, les taux de renouvellement d'air sont alors généralement supérieurs à 1 h^{-1} .
- **Fermé** : la chambre est isolée de l'environnement extérieur, l'air contenu à l'intérieur est seulement homogénéisé et le taux de renouvellement d'air est très inférieur à 1 h^{-1} , voire proche de 0 h^{-1} .

Comme la montre la Figure 5, la majorité des chambres expérimentales est conçue pour être utilisée en mode ouvert car, même si de l'air extérieur est introduit en permanence, il permet de contrôler plus efficacement certains paramètres tels que le renouvellement d'air et l'humidité relative. Ce sont les difficultés expérimentales qui sont probablement à l'origine du nombre restreint de chambre fonctionnant en mode fermé.

Ventilation et renouvellement d'air dans les chambres expérimentales

La ventilation a un rôle d'homogénéisation et de dispersion des polluants introduits et/ou émis dans la chambre. Elle permet de contrôler par ailleurs le renouvellement d'air dans la chambre. Plusieurs études ont évalué l'influence de la ventilation sur la dispersion des polluants^{53, 54}. La ventilation peut être assurée par différents moyens comme l'utilisation de système d'air conditionné ou de ventilateur mécanique. Il faut néanmoins tenir compte du mode de fonctionnement des chambres (ouvert/fermé) car les problématiques diffèrent alors radicalement.

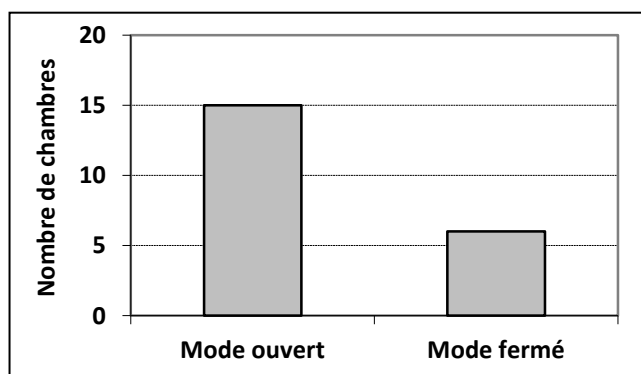


Figure 5 : Distribution des chambres recensées en fonction de leur mode d'utilisation 'ouvert' ou 'fermé'.

En mode ouvert

Le mode ouvert permet d'introduire de l'air « neuf » à l'intérieur des chambres expérimentales. Bien souvent un système de conditionnement d'air est adjoint au système de ventilation de manière à réguler aussi la température de

⁵² W.P.L. Carter et al., Development of a Next-Generation Environmental Chamber Facility for Chemical Mechanism and VOC Reactivity Research, (2005) United States Environmental Protection Agency

⁵³ D. Moschandreas, S. Choi, *Environ. Internat.* 22 (1996) 149-158

⁵⁴ J. Koffi, Analyse multicritère des stratégies de ventilation en maisons individuelles (2009) Université de La Rochelle

l'air introduit. Les systèmes de ventilation de type VMC permettent d'homogénéiser efficacement l'air de la pièce et peuvent être parfois complétés par un ventilateur à lame placé à l'intérieur de la chambre. Cependant, les lames du ventilateur peuvent être une zone de dépôt de particules. Pour éviter ce problème⁴⁹ il est possible de recouvrir les lames de Téflon pour limiter les phénomènes de puits. L'air injecté dans la chambre peut être purifié (filtration sur charbon actif, filtres à particules ...) afin de limiter l'introduction de polluants à l'intérieur de la chambre. Certaines chambres calculent leur taux de renouvellement d'air à l'aide d'un anémomètre⁵⁵. D'autres méthodes existent pour avoir accès à ce paramètre essentiel et sont mises en œuvre aussi pour les chambres fonctionnant en mode fermé.

En mode fermé ou quasi fermé

Le mode fermé permet de maintenir l'air de la chambre dans un circuit bouclé. Les conditions opératoires seront plus éloignées des conditions réelles d'utilisation comme l'aération ou l'ouverture de fenêtre, antinomique avec ce mode de fonctionnement. La recirculation est généralement utilisée pour assurer l'homogénéisation de l'air de la chambre. Les chambres fermées utilisent dans la plupart des cas des ventilateurs mécaniques pour mélanger l'air. Quand bien même la chambre fonctionne en mode fermé, la taille des équipements rend presque impossible l'élimination complète des échanges d'air avec l'extérieur. Il convient donc de déterminer le taux de renouvellement d'air d'une chambre en mode fermé de manière à connaître et maîtriser ce paramètre. La méthode de détermination du taux de renouvellement est généralement celle du gaz traceur. Il s'agit d'injecter dans la pièce une concentration déterminée d'un gaz traceur, connu pour ses faibles propriétés d'adsorption, tel que CO_2 ou SF_6 , afin d'étudier sa décroissance naturelle^{52, 45, 40, 42}. Le suivi de la concentration du gaz traceur en fonction du temps conduit généralement à un profil mono-exponentiel décroissant. La linéarisation de ce profil en traçant l'évolution du logarithme népérien de la concentration en fonction du temps donne accès au taux de renouvellement d'air via la pente de la droite obtenue. Les COV sont assez rarement utilisés comme gaz traceur car ils présentent pour la plupart une capacité d'adsorption non négligeable sur l'ensemble des surfaces. En revanche, il est possible d'évaluer le taux d'adsorption des COV dans la chambre expérimentale en comparant leur taux de disparition à celui du gaz traceur. Un taux de disparition supérieur à celui du gaz traceur indique une perte du COV considéré sur les parois de la chambre (Figure 6). Il est généralement impossible de s'affranchir de ces phénomènes d'interaction gaz / surface, mais leur caractérisation précise permet de les prendre en compte dans l'analyse des résultats obtenus.

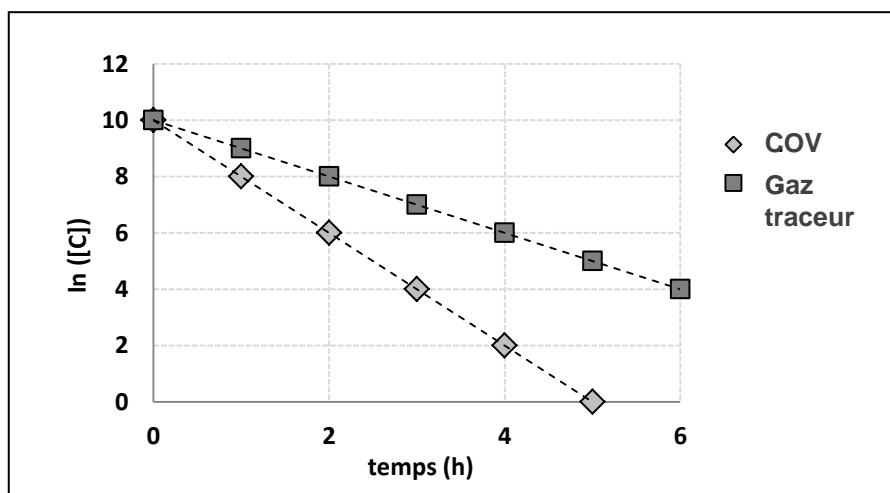


Figure 6 : Comparaison de l'évolution du logarithme népérien des concentrations d'un gaz traceur et d'un COV ($\ln([C])$), le COV présente ici une perte non nulle sur les parois de la chambre expérimentale considérée, le taux de perte peut être évalué par l'écart entre les pentes des deux droites

Les taux de renouvellement recensés dans les différentes études peuvent varier de 0.01 h^{-1} à 5 h^{-1} ceci avec une précision pouvant aller jusqu'à 0.001 h^{-1} . La distribution du nombre de chambres en fonction de la valeur du taux de renouvellement d'air est reportée sur la Figure 7. La plupart des utilisateurs de chambres en mode fermé cherchent à limiter, ou connaître au mieux, le taux de renouvellement d'air de manière à analyser leurs résultats en prenant en compte ce paramètre.

⁵⁵ K. Arrhenius, *SP Indoor Air Chemistry Group* : <http://www.sp.se/en/index/research/indoorair>

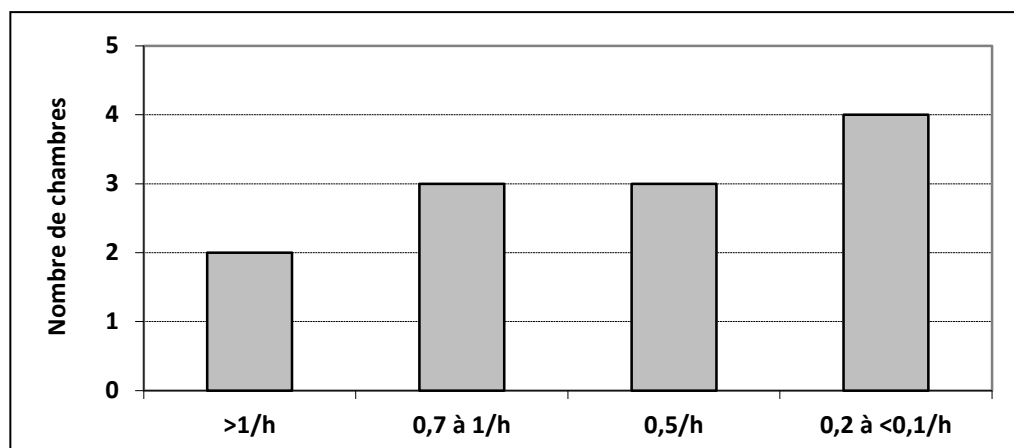


Figure 7 : Distribution des valeurs de taux de renouvellement d'air (h⁻¹) des chambres expérimentales recensées (mode ouvert et mode fermé) pour lesquelles ce paramètre est caractérisé

3.1.4. Contrôle de l'humidité relative

La mesure de l'humidité relative d'une chambre expérimentale présente plusieurs objectifs. L'objectif principal est de s'assurer que les conditions de la chambre restent au plus près de celles de l'air intérieur réel, soit entre 50 et 60 % d'humidité relative. Deuxièmement, l'humidité relative peut avoir des effets sur les polluants injectés dans les chambres. Une humidité relative élevée peut favoriser par exemple l'apparition de clusters eau-COV, ou encore influencer les performances d'un système de traitement. Un contrôle précis de l'humidité est donc nécessaire pour assurer une interprétation fiable des résultats. En effet, les taux d'émission des polluants peuvent également varier en fonction de l'humidité⁵⁶. Le suivi de l'humidité est effectué à l'aide de capteurs d'humidité ou hygromètres.

Concernant la régulation de l'humidité relative, plusieurs techniques sont utilisées. En mode ouvert, une des techniques les plus répandues est le bullage de l'air ou d'une fraction de l'air entrant dans la chambre à travers de l'eau. Pour éviter toute contamination complémentaire, l'eau utilisée peut être déionisée ou purifiée³⁸. Des méthodes plus élaborées peuvent être employées comme l'utilisation d'humidificateur ultrasonique ou encore un système HVAC (Heating, Ventilation and Air Conditioning)⁵³ qui peut atteindre une précision de régulation de 2% là où les autres méthodes ne permettent pas une régulation avec moins de 5% variabilité. Il faut néanmoins garder à l'esprit qu'une telle précision n'est pas indispensable car les atmosphères intérieures présentent classiquement des valeurs d'humidité relative variant avec une amplitude de plus de 20 %.

3.1.5. Contrôle de la température

La température doit être à la fois mesurée et régulée afin d'interpréter de manière fiable les résultats obtenus lors de la mise en œuvre des chambres expérimentales. La température doit être conservée dans des conditions opératoires proches de celles de l'air intérieur. L'élévation de la température au-delà de valeurs typiques de l'air intérieur est possible sur certaines chambres⁴¹. Ce type d'approche est utilisé notamment au cours de tests visant à déterminer l'influence de la température sur les taux d'émission en COV de matériaux. Le suivi de la température est classiquement réalisé au moyen de sondes.

La régulation de la température est très variable d'une chambre à l'autre. Certaines sont équipées de circuits de refroidissement ou de chauffage dans leurs parois. Plusieurs circuits peuvent être installés pour augmenter la précision de la mesure (variation de 0.5 à 1°C avec 2 circuits). Certains cas de chauffage par le sol sont également répertoriés⁴⁸. Dans la plus grande majorité des cas les systèmes de conditionnement d'air suffisent à réguler la température de la chambre sur une plage correspondant à l'air intérieur.

⁵⁶ P. Wolkoff, S.K. Kjaergaard, *Environ. Internat* 33 (2007) 850-857

3.1.6. Bilan de l'état de l'art sur les chambres expérimentales : préconisations pour le développement de la chambre expérimentale de Mines Douai

Il apparaît à travers l'analyse de la littérature, essentiellement académique, que le concept de « chambre expérimentale » recouvre une très grande variété de dispositifs et de modes de fonctionnement. Chaque dispositif apparaît presque comme une combinaison particulière des paramètres clés caractérisant les chambres expérimentales : volume, matériaux, renouvellement d'air, régulation de la température et de l'humidité, génération de polluants.

Volume de la chambre : L'objectif d'une chambre expérimentale étant de reproduire le plus fidèlement possible les conditions de l'air intérieur, son volume doit au moins être compatible avec celui d'une pièce réelle, telle qu'une chambre ou un bureau. Les chambres offrant un volume inférieur à 20 m^3 apparaissent assez limitées de ce point de vue. Dans le but de rester avec un ratio « volume à traiter » vs. « débit de traitement » qui soit réaliste, le volume de la chambre expérimentale développée par Mines Douai a été fixé à 40 m^3 , ce qui oriente donc le choix des systèmes de traitement vers des dispositifs allant de 20 à $100 \text{ m}^3/\text{h}$.

Mode de fonctionnement : Le fonctionnement des chambres expérimentales en mode ouvert impose d'alimenter la chambre avec des débits d'air de l'ordre de plusieurs mètres cube par heure. De tels volumes sont souvent rédhibitoires quant à l'utilisation de systèmes d'élimination de COV ou de CO_2 pour le traitement de l'air entrant. La chambre est alors soumise à la pollution extérieure et à ses fluctuations de concentration. Dans une certaine mesure, le mode fermé permet d'affranchir la chambre de ce type de variabilité. Le taux de renouvellement faible permet de réaliser une caractérisation des espèces gazeuses de fond (blancs); de plus il permet d'associer un système de balayage de la chambre par de l'air zéro qui soit efficace avec seulement quelques dizaines de litres par minute. Le mode fermé a donc été retenu lors de la conception de la chambre expérimentale de Mines Douai. Par mode fermé, on entend une chambre expérimentale dont le taux de renouvellement d'air naturel est inférieur à $0,5 \text{ h}^{-1}$.

Interaction phase gazeuse / parois : En matière de chambre expérimentale, un aspect peu renseigné est l'interaction entre les espèces de la phase gazeuse et les surfaces internes de la chambre. Cet aspect apparaît pourtant comme une caractérisation nécessaire de la chambre dès sa conception. La connaissance des termes de capture ou d'émission de certaines espèces par les parois de la chambre est indispensable pour assurer la fiabilité des conclusions tirées sur la dynamique des COV dans la chambre. Cet aspect a été pris en compte et renseigné lors de la validation de la chambre expérimentale de Mines Douai, tant du point de vue de l'émission des matériaux que de leur capacité d'adsorption.

Matériaux de revêtement interne : Les matériaux tels que le verre ou le téflon ne sont pas adaptés d'un point de vue technique pour le revêtement d'une chambre de 40 m^3 . Pour des raisons à la fois économiques et techniques, l'acier inoxydable a été écarté. C'est donc l'aluminium qui a été retenu pour la réalisation de la chambre expérimentale de Mines Douai, il présente un coût faible par rapport à l'acier, et surtout, il peut être appliqué directement sur les parois de la chambre sous forme de lés autocollants.

3.2. Conception et instrumentation de la chambre expérimentale de 40 m^3 - Mines Douai

La conception et la validation de la chambre expérimentale a été réalisée par Sivachandiran LOGANATHAN, embauché en tant que post-doctorant sur le projet ETAPE de décembre 2013 à août 2014, avec l'appui de Benjamin TENEUL, stagiaire de fin d'étude de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, sous la supervision de Frédéric THEVENET, Enseignant-Chercheur à Mines Douai.

3.2.1. Dimensions de la chambre expérimentale

La Figure 8 est un schéma en perspective indiquant les dimensions principales de la chambre expérimentale de Mines Douai. La chambre est équipée d'une porte à double battant de permettant l'introduction de systèmes encombrant. Le volume total de la chambre est de $40,3 \text{ m}^3$. La chambre comporte une baie en double vitrage orientée au sud.

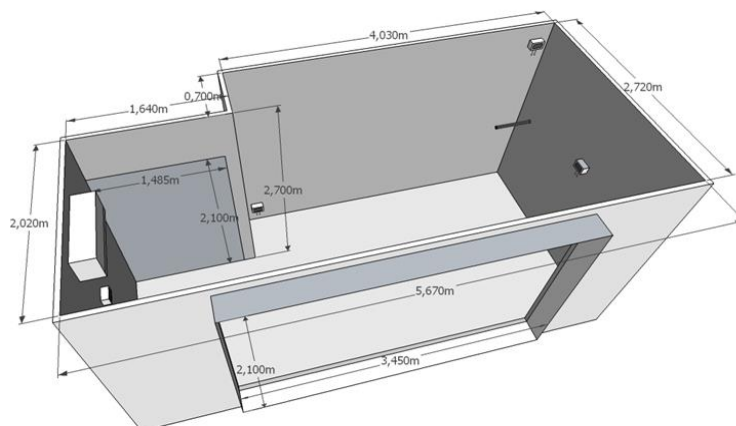


Figure 8 : Schéma d'ensemble et dimensions principales de la pièce expérimentale IRINA développée par Mines Douai

3.2.2. Revêtement intérieur de la pièce expérimentale



Figure 9 : Photographie de l'intérieur de la chambre expérimentale IRINA, les parois sont revêtues de feuilles d'aluminium

La Figure 9 est une photographie prise à l'intérieur de la pièce. Hormis le sol de la chambre, conservé en carrelage, la totalité des surfaces intérieures de la chambre a été recouverte par des feuilles d'aluminium autocollantes (murs, montants de porte, chemin de câbles, dalles de plafond, structure du faux-plafond, rebords de fenêtre, porte, cadres de porte, tuyaux de chauffage). Les radiateurs en métal peint ont été retirés de la pièce. L'objectif est de maîtriser au mieux l'interaction gaz / surface dans la chambre grâce aux feuilles d'aluminium en (i) bloquant les émissions potentielle des matériaux structurels de la chambre vers la phase gazeuse, et (ii) en limitant les phénomènes d'adsorption des COV injectés dans la chambre sur les matériaux présents dans la chambre.

3.2.3. Régulation de la température

La régulation de la température dans la chambre est assurée par un climatiseur autonome fonctionnant en recirculation. Le système de climatisation n'introduit donc aucun air neuf dans la chambre. Les mouvements d'air qu'il induit contribuent à l'homogénéisation de l'air de la chambre. La Figure 10 présente l'évolution de la température mesurée au sein de la chambre expérimentale lorsque qu'une consigne de 17,5 °C est imposée au système de climatisation. Des fluctuations de température liées au système de régulation du climatiseur sont visibles sur la Figure 10. Celles-ci restent comprises entre +0,7 et -0,7 par rapport à la température de consigne, ce qui permet d'assurer une stabilité thermique satisfaisante dans la chambre. Par ailleurs, la mesure de la température en différents points de la chambre a permis de mettre en évidence des températures homogènes dans l'ensemble de la chambre avec des écarts inférieurs à 1°C.

3.2.4. Humidité relative et absolue

Des récipients contenant de l'eau ont été placés à l'intérieur de la chambre afin de maintenir une humidité relative supérieure à 50%. Des mesures d'humidité relative réalisées au cours des mois de mai et juin 2013 ont permis de montrer que ce paramètre reste effectivement compris entre 50 et 60 %. La mesure quasi continue de l'humidité relative au sein de la chambre a permis de mettre en évidence des variations cohérentes avec la température. Ce comportement suggère que l'humidité absolue au sein de la chambre reste quasi constante. La Figure 10 montre effectivement une variabilité inférieure de l'humidité absolue inférieure à 5% sur un intervalle de mesure de près de 17 heures. Occasionnellement, une humidité relative supérieure à 75 % peut être atteinte. Ce phénomène est principalement lié aux conditions climatiques notamment à des précipitations excédant 24 heures. La valeur de RH revient ensuite entre 50 et 60%.

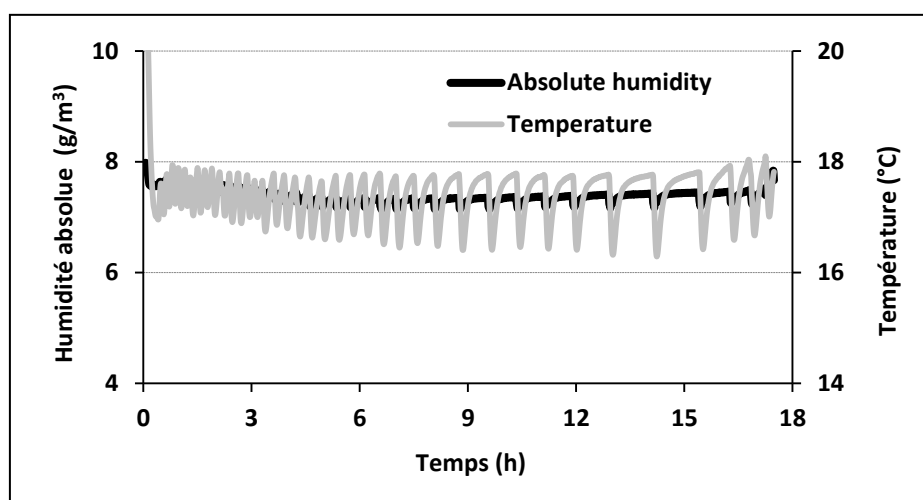


Figure 10 : Evolution de la température et de l'humidité absolue au sein de la pièce expérimentale IRINA en fonction du temps pour une consigne de 17,5°C imposée au climatiseur

3.2.5. Taux de renouvellement d'air

La détermination du taux de renouvellement d'air de la chambre expérimentale a été réalisée à de nombreuses reprises au cours de la réalisation de la chambre afin d'évaluer si les modifications apportées à la chambre permettaient d'aller vers une diminution du taux de renouvellement d'air en dessous de la valeur de 0.5 h^{-1} . La détermination du taux de renouvellement d'air consiste à (i) introduire dans la chambre une concentration élevée en CO_2 , pouvant atteindre 7000 ppm, puis (ii) suivre la décroissance de la concentration en CO_2 en fonction du temps. Le profil de décroissance de CO_2 mesuré au sein de la chambre est une mono-exponentielle décroissante. Ce profil peut être linéarisé en traçant l'évolution de $\ln([\text{CO}_2])$ en fonction du temps. La pente de la droite ainsi obtenue permet de déterminer le taux de renouvellement d'air de la pièce exprimé en h^{-1} . CO_2 est un traceur privilégié car il ne s'adsorbe pas sur les surfaces généralement rencontrées en air intérieur. Sa disparition est donc uniquement liée au renouvellement d'air et non à une perte sur les surfaces de la chambre. L'aménagement de la chambre a permis la diminution du taux de renouvellement d'air de 2 h^{-1} à $0.15 \pm 0.02 \text{ h}^{-1}$ (Figure 11)

La valeur de $0.15 \pm 0.02 \text{ h}^{-1}$ permet de considérer que la chambre expérimentale réalisée est apte à fonctionner en mode quasi fermé puisqu'environ 6,5 heures sont nécessaires au renouvellement naturel d'une fois son volume complet. Cette plage de temps est suffisante pour pouvoir réaliser la caractérisation de la phase gazeuse. Au cours de la mise en œuvre et du suivi technique de la pièce expérimentale pendant les deux dernières années du projet, le taux de renouvellement d'air de la pièce IRINA a été déterminé régulièrement et des actions correctrices ont été apportées sur la pièce expérimentale lorsque que le taux de renouvellement d'air était supérieur à $0,4 \text{ h}^{-1}$.

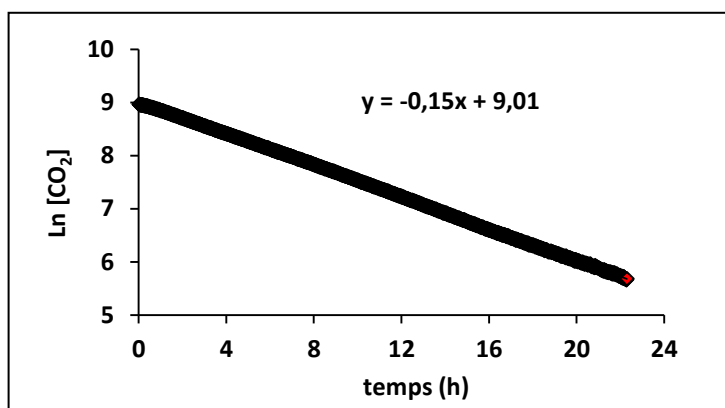


Figure 11 : Evolution du logarithme népérien de la concentration en CO₂ dans la chambre expérimentale IRINA au cours de la détermination du taux de renouvellement d'air de la chambre à l'issue de son aménagement, le taux de renouvellement d'air minimal obtenu est de $0,15 \pm 0,02 \text{ h}^{-1}$

3.2.6. Injection des espèces gazeuses dans la chambre expérimentale

Les injections de CO₂ dans la chambre expérimentale sont réalisées à partir d'une bouteille de CO₂ pur fournie par Air Liquide. Le volume nécessaire de CO₂ pour atteindre la concentration souhaitée est introduit dans la chambre via un régulateur de débit massique. Les injections sont réalisées depuis l'extérieur de la chambre via un tube en inox ¼ de pouce qui traverse une cloison de la chambre. L'ensemble des COV retenus dans le cadre du projet ETAPE sont disponibles sous forme liquide. Ils sont donc injectés sous forme liquide, à l'aide d'une micro-seringue, dans un flux d'air zéro entrant dans la chambre via un tube en inox ¼ de pouce qui traverse une paroi de la chambre. Lors de l'entraînement par l'air zéro, les COV sont vaporisés. Le volume de COV liquide à injecter est déterminé en fonction de la concentration visée dans la chambre. A titre indicatif, le volume de COV liquide à injecter pour obtenir une concentration théorique de 100 ppb dans la chambre expérimentale est reporté dans le Tableau 11.

COV	Volume injecté (µL) (correspondant à 100 ppb dans IRINA)
Acétaldéhyde	10,0
Acétone	12,5
Isopropanol	12,8
Benzène	15,0
Toluène	17,6
Décane	32,0

Tableau 11 : Liste des COV injectés sous forme liquide dans la chambre expérimentale IRINA pour sa validation et volumes injectés correspondant à une concentration de 100 ppb dans la pièce expérimentale

3.2.7. Instrumentation analytique associée à la chambre expérimentale

Trois instruments analytiques sont associés à la chambre expérimentale. Le suivi temporel des COV présents dans la chambre à l'échelle de la seconde est assuré par spectrométrie de masse SIFT (SIFT-MS). L'analyse de COV plus spécifiques avec un pas de temps plus large est assuré par chromatographie en phase liquide (HPLC-UV) après prélèvement et dérivation sur cartouche DNPH et par thermodesorption couplée à une chromatographe en phase gazeuse et à un détecteur à ionisation de flamme et un spectromètre de masse (TD-GC-FID+MS) après échantillonnage sur cartouche. Les échantillonnages sur cartouches sont réalisés à l'aide d'un préleveur automatique Across 24 voies acquis dans le cadre du projet.

Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry (SIFT-MS)

La technologie de spectrométrie de masse *Selected Ion Flow Tube* (SIFT) repose sur une ionisation chimique des molécules par réaction avec un ion choisi parmi trois précurseurs possibles. Une décharge plasma dans de l'air humide génère un ensemble d'ions conduisant à la formation de trois précurseurs d'ionisation : les ions H₃O⁺, NO⁺ et O₂⁺. Un premier quadripôle permet de sélectionner l'un de ces trois précurseurs. Les réactions entre celui-ci et la molécule analysée conduisent à l'ionisation de l'analyte. Un second quadripôle sépare les molécules ionisées qui sont comptées

par un détecteur. Les principales réactions pour chacun des précurseurs sont données dans le Tableau 12. La Figure 12 expose le principe de cet appareil analytique en détaillant les ions formés pour une ionisation par l'ion H_3O^+ et pour une molécule analysée X, de masse M. Les réactions d'ionisation ont lieu dans un tube parcouru par un flux d'hélium, ce qui permet de contrôler la durée de ces réactions.

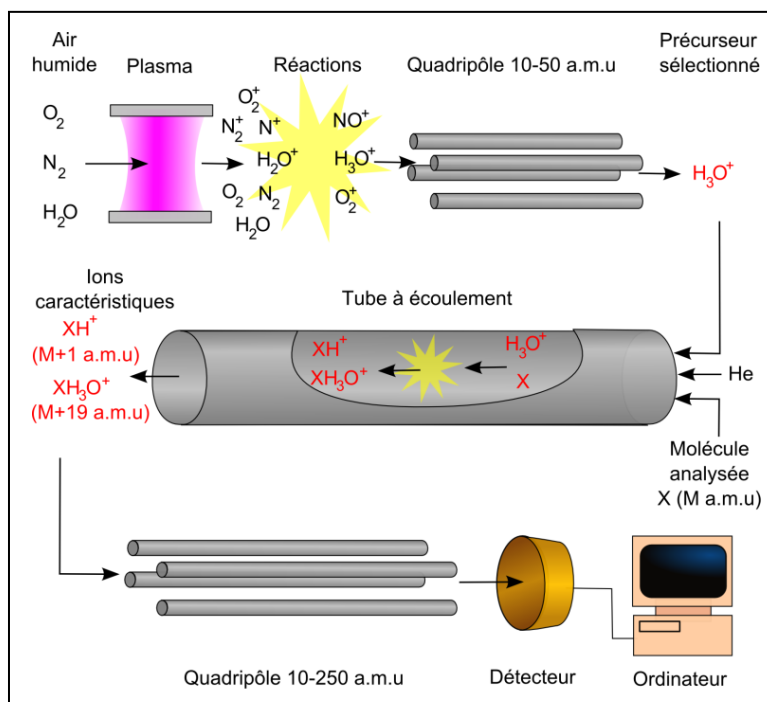


Figure 12 : Schéma de principe du spectromètre de masse SIFT, indiquant les ions formés dans le cas de l'ionisation d'une molécule X de masse M par le précurseur H_3O^+

La technologie SIFT-MS permet théoriquement une quantification absolue, c'est-à-dire sans étalonnage. La concentration en analytes n'est pas calculée en supposant une ionisation totale des molécules, car ce mode de calcul nécessiterait un étalonnage pour relier le comptage du détecteur à la concentration de la molécule analysée. Le calcul est réalisé d'après la loi cinétique de la réaction d'ionisation. Cette loi permet de déterminer la concentration à partir du rapport entre le comptage des molécules ionisées et le comptage des précurseurs non consommés, de la constante cinétique de la réaction, et de sa durée. La durée de la réaction est le temps de séjour dans le tube à écoulement. L'appareil possède une bibliothèque des constantes cinétiques pour une liste de composés chimiques gazeux organiques. L'analyseur affiche pour chaque masse suivie une concentration en *ppm*. Toutefois, un écart a été constaté entre les concentrations affichées et les concentrations réelles. Pour corriger cet écart et assurer une quantification juste des espèces organiques suivies, un étalonnage a été réalisé. Cet étalonnage a été réalisé dans les deux conditions d'humidité : 0 et 50 % d'humidité relative.

Précurseur	Réaction	Masse formée (a.m.u)
H_3O^+	addition de H^+	$M + 1$
H_3O^+	addition de H_3O^+	$M + 19$
NO^+	addition de NO^+	$M + 30$
NO^+	transfert de charge	M
NO^+	arrachement d' H^-	$M - 1$
O_2^+	transfert de charge	M
O_2^+	Fragmentation	M'

Tableau 12 : Principales réactions d'ionisation du spectromètre de masse SIFT et masses formées pour une molécule de masse M, en unité de masse atomique (a.m.u)

L'intérêt du couplage du spectromètre de masse SIFT avec la chambre expérimentale réside dans la capacité de l'instrument à assurer le suivi de plus de 15 COV simultanément avec un pas de temps d'environ 1 s. Par ailleurs, les limites de détection de l'instrument sont compatibles avec les gammes de concentrations en COV sur lesquelles les partenaires du projet ETAPE se proposent de travailler. Les limites de détection du SIFT-MS pour 5 COV typiques des environnements intérieur et des produits de dégradation de COV primaires par photocatalyse sont reportées dans le Tableau 13.

COV	m/z (a.m.u)	précurseur	LD [3 x Blanc] (ppb)
Acétaldéhyde	45	H ₃ O ⁺	49
Isopropanol	43	H ₃ O ⁺	46
	59	NO ⁺	47
	45	O ₂ ⁺	68
Hexanal	83	H ₃ O ⁺	37
	101	H ₃ O ⁺	42
	56	O ₂ ⁺	107
Toluène	93	H ₃ O ⁺	42
	92	NO ⁺	58
	92	O ₂ ⁺	48
Butanone	102	NO ⁺	12

Tableau 13 : Limites de détection du spectromètre de masse SIFT (SIFT-MS)

Système de prélèvement automatisé Across

Dans le cadre du projet ETAPE un système de prélèvement automatisé a été acquis par Mines Douai. Ce système offre 4 rampes de prélèvement de 6 voies chacune, il permet donc d'accueillir 24 cartouches de prélèvement. Dans le cadre du projet ETAPE deux types de cartouches sont utilisées simultanément :

Cartouches Carbotrap 202 : ce type de cartouche contient deux lit d'adsorbant, il s'agit des charbons Carbopack B et Carbopack C. Ces cartouches sont dédiées au piégeage des COV contenant plus de 6 atomes de carbone dans leur structure. Après échantillonnage, ces cartouches sont désorbées thermiquement sur le système chromatographique TD-GC-FID+MS décrit ci-dessous.

Cartouches DNPH (Waters) : ce type de cartouche contient de la silice imprégnée de dinitrophénylhydrazine (DNPH). Ce type de composé réagit avec les COV carbonyles pour former les hydrazones correspondantes. Ces dernières restent piégées à la surface de la silice au cours de l'échantillonnage du gaz à travers la cartouche. Elles sont par la suite éluées chimiquement et une fraction de l'éluât est analysée par le système HPLC-UV décrit ci-dessous.

Chromatographie en phase gazeuse : TD-GC-FID+MS

Les cartouches prélevées sont désorbées sur un système de thermodésorption (Gerstel Thermal Desorption System, TDS). Lorsque le thermodésorbiteur est en mode transfert, la cartouche est chauffée pendant 5 min avec une vitesse de 50°C/min jusqu'à 250°C mais l'échantillon ne peut être injecté directement dans la colonne chromatographique. Une deuxième étape est nécessaire pour améliorer la vitesse d'injection dans le chromatographe. Les composés sont donc transférés par un gaz vecteur vers un piège de refocalisation (Cooled Injection System, CIS) refroidi à -100°C. Cette refocalisation cryogénique au sein d'un piège de petite taille en quartz permet de réaliser une injection dite « flash » grâce à une vitesse de chauffage plus rapide de 12°C/s.

Le chromatographe Agilent 6890N (G1540N), constitué d'une colonne apolaire diméthylsiloxane greffée 5% diphenyl de 60m de longueur, de 0,32 mm de diamètre et d'une épaisseur de film de 1µm, permet d'éluier les composés. Cette séparation peut être optimisée pour les composés les plus volatiles et polaires grâce à un refroidissement à l'azote liquide du four du chromatographe jusqu'à une température de -50°C. En sortie de colonne, deux restrictions en silice divisent le flux et le partage pour l'envoyer vers chaque détecteur. Les analytes sont dirigés d'une part vers un détecteur à ionisation de flamme (FID), dédié à la quantification des composés, et d'autre part vers un spectromètre de masse (MS) Agilent Technologies 5975B Inert MSD, utilisé pour l'identification des analytes.

Dans le FID, les molécules provenant de la colonne sont ionisées par combustion, les fragments émis sont collectés par une électrode entourant la flamme. Ce courant de flamme est amplifié et transformé en tension par un électromètre avant d'être dirigée vers un enregistreur. L'aire des pics FID obtenue est proportionnelle à la masse des molécules échantillonnées.

Le spectromètre de masse (MS) fragmente les analytes par impact électronique avec une tension d'ionisation de 70 eV. Les molécules ionisées traversent d'abord un quadripôle qui sélectionne le rapport masse/charge des différents fragments puis un électro-multiplicateur. Il s'ensuit un balayage des valeurs de ce rapport pour chaque pic chromatographique. Chaque spectre de masse obtenu est comparé au spectre présent dans la bibliothèque NIST afin d'identifier le composé associé au pic FID.

Chromatographie en phase liquide : HPLC-UV

Les cartouches DNPH prélevées sont éluées par 3mL d'acétonitrile. L'éluât est filtré et 20 à 50 µL de cet éluât sont ensuite injectés par le biais d'un passeur automatique d'échantillon dans une HPLC *Alliance* comportant un module de séparation Waters-2695 et un détecteur UV Waters-2487. L'échantillon est entraîné au sein d'un flux de solvant également appelé phase mobile, à un débit de 1,5 mL/min vers une colonne chromatographique Resteck Pinnacle Ultra C₁₈ de 250 mm de longueur, 4,6 mm de diamètre intérieur et de 5 µm de diamètre de bille. Cette colonne est thermostatée à 20°C. Elle est remplie de billes de silice greffées par des groupements C₁₈ qui confèrent à la colonne un caractère apolaire. Ces billes constituent la phase stationnaire du système chromatographique. Dans cette colonne les composés présents dans l'échantillon interagissent à la fois avec la phase mobile et avec la phase stationnaire, ils sont alors séparés selon leurs affinités respectives. En sortie de colonne, les analytes sont détectés par le biais d'un détecteur UV. La méthode analytique a été développée et validée à Mines Douai⁵⁷.

⁵⁷ P. Coddeville, N. Locoge, J.C. Galloo, MERA report: Determination of organic compounds levels at Donon station, Ecole des Mines, France, 1998

3.3. Validation de la pièce expérimentale de 40 m³ IRINA - Mines Douai

3.3.1. Caractérisation des niveaux de blancs des COV dans la pièce expérimentale IRINA

Les niveaux de blancs des concentrations en COV hydrocarbonés et carbonylés sont déterminés régulièrement au sein de la pièce expérimentale IRINA avec une température de 20°C et une humidité comprise entre 50 et 60%. Les résultats des analyses conduites sur une période d'un an et demi au sein de la pièce IRINA sont reportés sur la Figure 13. Il apparaît clairement que toutes les concentrations en COV sont inférieures à 5,5 ppb à l'exception du formaldéhyde qui présente une concentration résiduelle moyenne de 10 ± 4 ppb. Néanmoins ce niveau de concentration reste inférieur aux teneurs classiquement rencontrées en air intérieur. Grâce à des niveaux de concentration en COV résiduels faibles ainsi qu'à une variabilité limitée de ces concentrations, la pièce IRINA offre des conditions stables et propices à l'étude du devenir de COV primaires et secondaires dans des conditions typiques de l'air intérieur.

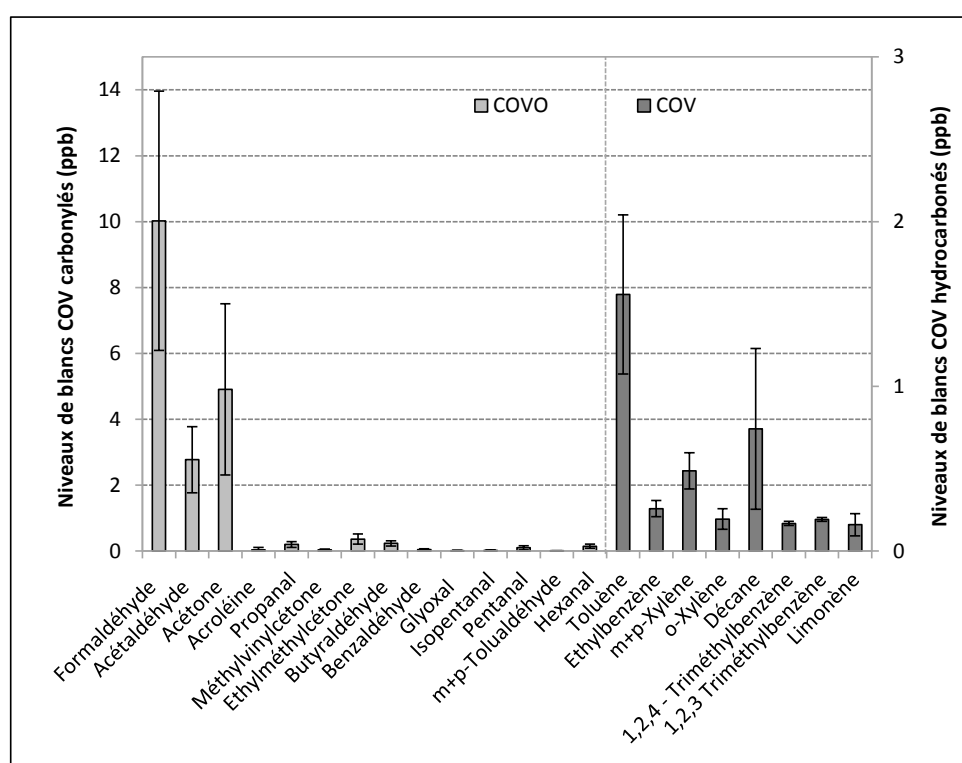


Figure 13 : Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) des COV carbonylés et hydrocarbures résiduels présents dans la pièce expérimentale IRINA (niveaux de blancs), $T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $\text{RH} = 55\%$

3.3.2. Injection du toluène et de l'acétone dans IRINA : suivi temporel

La caractérisation des profils temporels des COV injectés dans la chambre expérimentale a été réalisée, dans un premier temps, via l'injection d'acétone puis de toluène. Les deux COV ont été injectés sous forme liquide dans la chambre à 600 secondes d'intervalle (10 minutes). La concentration maximale théorique de toluène est de 100 ppb, celle d'acétone est de 200 ppb. Les injections ont été réalisées à une température de 20°C dans la chambre expérimentale en présence de 55 % d'humidité relative. Les concentrations en toluène et en acétone dans la chambre ont été suivies par SIFT-MS. Les profils temporels obtenus sont reportés sur la Figure 14.

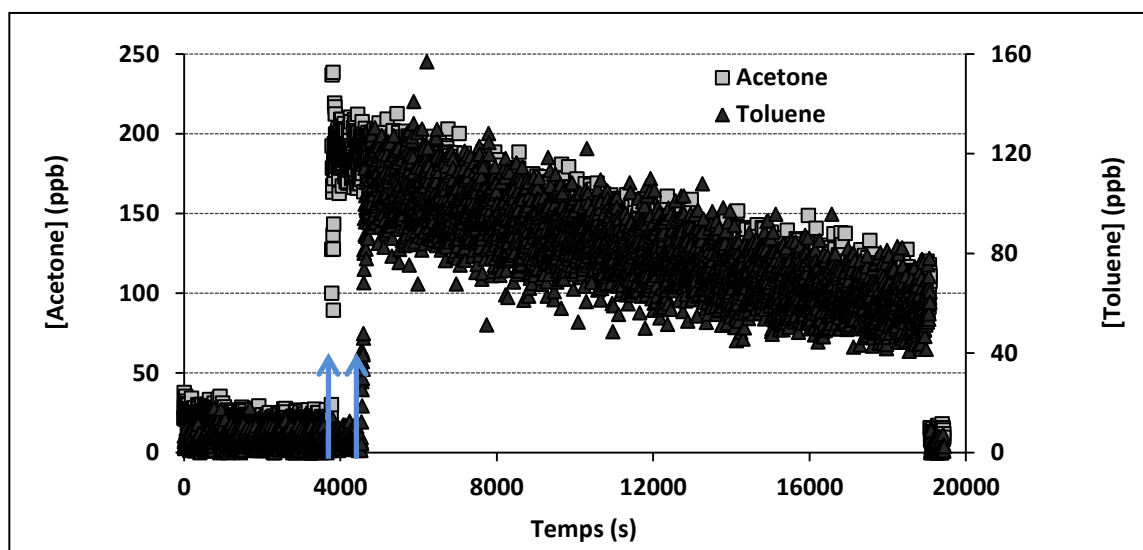


Figure 14 : Evolution des concentrations en toluène et en acétone dans la pièce expérimentale IRINA en fonction du temps, avant, pendant et après les injections des COV ($T^{\circ} = 20^{\circ} \text{C}$, $\text{RH} = 55\%$), les temps auxquels les COV ont été injectés sont repérés par des flèches

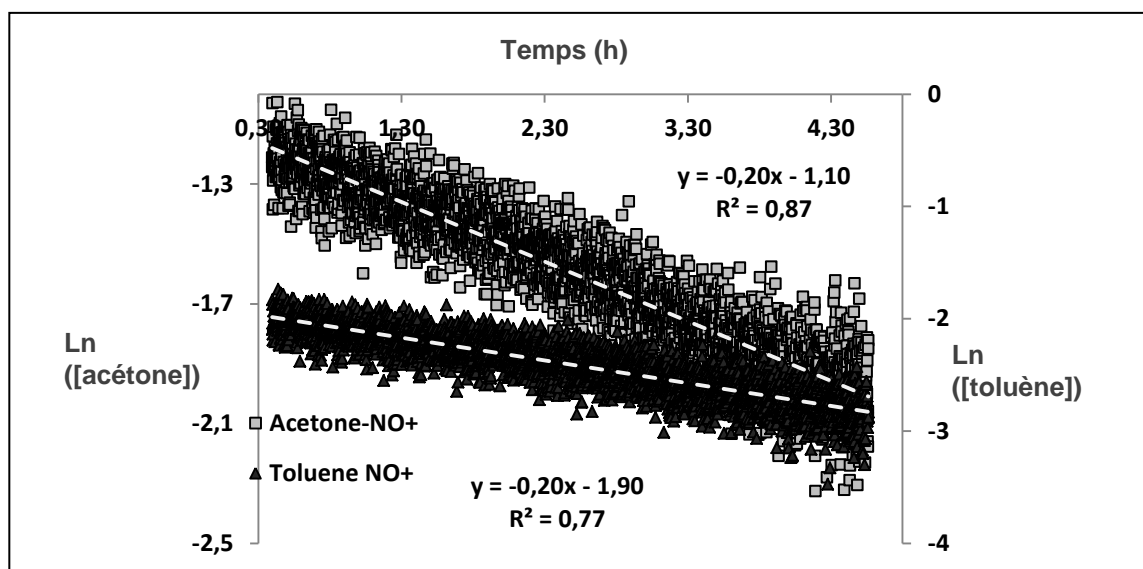


Figure 15 : Evolution du logarithme népérien des concentrations en acétone et en toluène en fonction du temps dans la pièce expérimentale IRINA ($T^{\circ} = 20^{\circ} \text{C}$, $\text{RH} = 55\%$)

Au cours d'une première phase, les signaux des deux COV ont été suivis pendant 4000 secondes. A $t = 4000$ s, l'acétone est injecté dans la chambre. A $t = 4600$ s, le toluène est injecté dans la chambre. Pour les deux COV, la concentration maximale est atteinte entre 100 et 150 s, indiquant une diffusion rapide des espèces gazeuses dans la chambre. Les valeurs des concentrations maximales moyennes mesurées sont de 190 ppb pour l'acétone et 100 ppb pour le toluène. Ces valeurs cohérentes avec les valeurs théoriques attendues, indiquant que la quasi-totalité des COV injectés sous forme liquide est vaporisée dans la chambre. Après être passée par une valeur maximale, les concentrations des deux COV décroissent. Il est donc possible de suivre le déclin des COV dans la chambre expérimental.

Les profils temporels décroissant de l'acétone et du toluène ont été linéarisés de manière à évaluer les taux de renouvellement caractéristiques de ces deux espèces dans la chambre. Le tracé de l'évolution du logarithme népérien

des concentrations en acétone et en toluène en fonction du temps (Figure 15) est linéaire. Les profils temporels de déclin de ces deux COV sont donc des mono-exponentielles décroissantes et il est possible de déterminer un taux de disparition caractéristique de ces deux espèces, il s'agit de leur taux de déclin naturel k_n (h^{-1}). Les valeurs obtenues sont de $0,20 \pm 0,02 \text{ h}^{-1}$ pour l'acétone comme pour le toluène. Le comportement des deux COV est donc parfaitement équivalent. Par ailleurs, la co-injection de CO_2 au cours de l'expérience a permis de déterminer que le taux de renouvellement d'air naturel de la pièce était de $0,17 \pm 0,02 \text{ h}^{-1}$. Les taux de disparition des COV ne sont donc supérieurs que de 15 % au taux de renouvellement d'air naturel. Leur perte aux parois est donc faible.

Il est possible de conclure que : (i) la diminution des concentrations en COV dans la pièce expérimentale IRINA est très majoritairement (90%) contrôlée par le renouvellement d'air naturel de la pièce, (ii) le terme de perte des COV aux parois est un phénomène très limité dans notre pièce expérimentale malgré des concentrations de l'ordre de quelques dizaines de ppb.

3.3.3. Homogénéité des concentrations dans la pièce expérimentale IRINA

La dispersion des espèces introduites dans la pièce expérimentale IRINA, et donc l'homogénéité de la chambre en termes de concentrations en COV, a été évaluée à travers la mesure des concentrations par SIFT-MS en toluène et en acétone en trois points de la chambre à 20°C en présence de 55 % d'humidité relative: (i) au niveau du plafond à l'opposé du système de climatisation, (ii) au centre de la chambre à une hauteur de 50 cm du sol, (iii) au niveau du sol à l'opposé du système de climatisation. Les mesures ont été réalisées 150 secondes après l'injection de chacun des deux COV, c'est-à-dire au temps correspondant à leur concentration maximale dans la chambre. Les résultats sont reportés sur la Figure 16. La quantité injectée de toluène correspond à une concentration maximale attendue de 100 ppb, celle d'acétone à une concentration maximale attendue de 200 ppb.

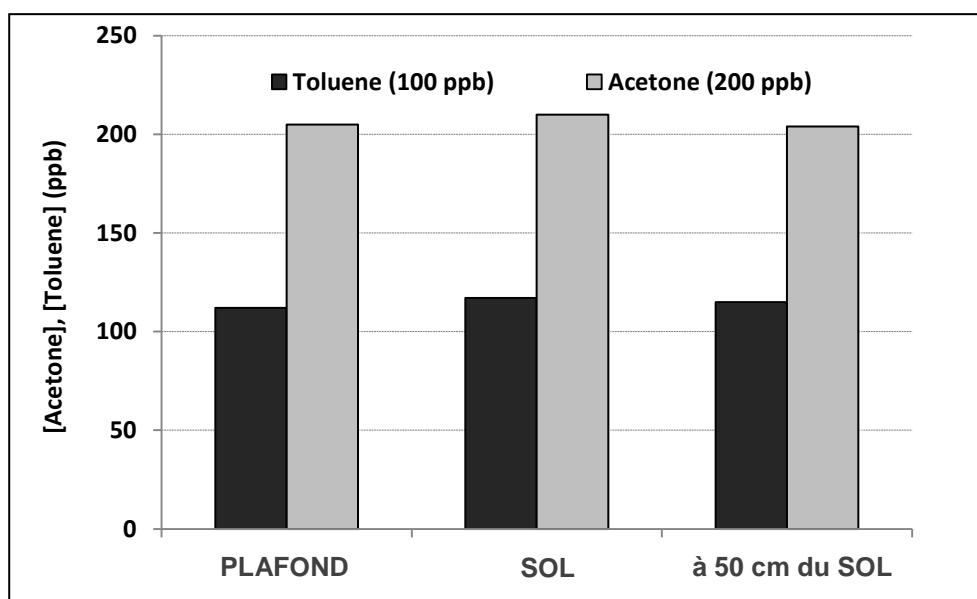


Figure 16 : Mesure des concentrations en toluène et en acétone en trois points différents de la pièce expérimentale IRINA, 150 secondes après leur injection sous forme liquide ($T^\circ = 20^\circ\text{C}$, $\text{RH} = 55\%$)

Les concentrations mesurées dans la chambre sont en accord avec les valeurs attendues. Par ailleurs, pour chaque COV elles ne diffèrent entre elles que de moins de 2 % en fonction du point d'échantillonnage. Ce résultat montre que les COV injectés présentent une concentration homogène dans la chambre, et ce, moins de 150 s après leur injection.

3.3.4. Caractérisation du comportement des COV injectés individuellement

La comparaison du taux de renouvellement d'air de la chambre, déterminé à l'aide du profil temporel de CO_2 , avec les taux de disparition du toluène et de l'acétone a permis de montrer que la perte de ces COV aux parois était négligeable. L'approche a été élargie en injectant un par un six COV d'intérêt du projet ETAPE afin d'évaluer leurs comportements

respectifs. Six COV ont été injectés successivement dans la chambre expérimentale : l'acétaldéhyde, l'acétone, le benzène, le décane, l'isopropanol et le toluène. Pour chacun de ces COV, la concentration maximale obtenue dans la chambre après injection du COV liquide a été comparée à la concentration théorique attendue (Figure 17). Ensuite, les profils temporels ont été déterminés par SIFT-MS afin de déterminer les taux de disparition de chaque COV. Les valeurs obtenues ont été comparées aux taux de renouvellement d'air de la chambre déterminés via CO₂, co-injecté avec chacun des six COV (Figure 18).

Sur les six COV injectés individuellement, cinq présentent un écart inférieur à 15 % entre la concentration maximale mesurée par SIFT MS et la concentration maximale théorique. Seul le décane présente une concentration maximale mesurée deux fois inférieure à celle attendue. Ces comportements peuvent être reliés à la volatilité des COV injectés. Le décane est probablement partiellement volatilisé dans la canne d'injection, conduisant ainsi à une concentration effective réduite, néanmoins ce comportement n'est pas limitant pour la suite des expériences et c'est bien la concentration effective mesurée en phase gazeuse qui est prise en compte.

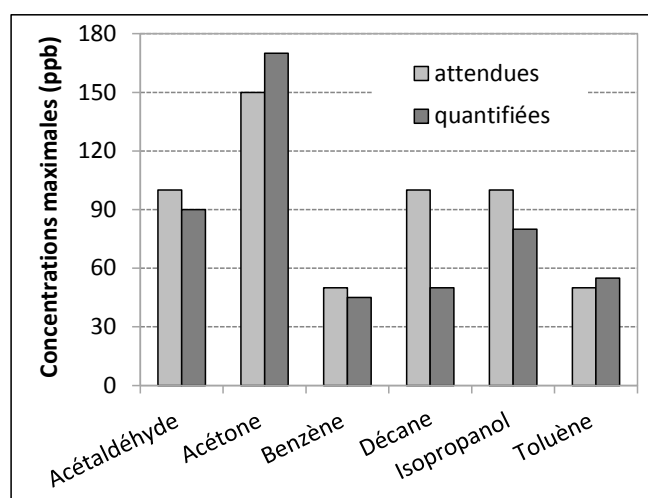


Figure 17 : Comparaison des concentrations maximales mesurées directement après les injections liquides individuelles des COV dans la pièce expérimentale IRINA avec leurs concentrations maximales attendues ($T^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{RH} = 55\%$)

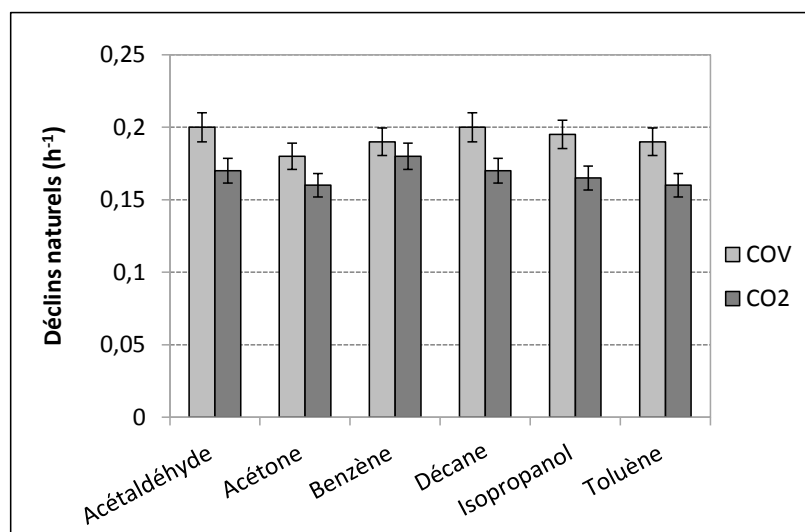


Figure 18 : Comparaison des taux de disparition des COV injectés individuellement dans la pièce expérimentale IRINA avec les taux de renouvellement d'air de la pièce déterminés par co-injection de CO₂ avec chaque COV ($T^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{RH} = 55\%$)

Le suivi des profils temporel de disparition des COV a permis de déterminer leurs taux de disparitions respectifs. Les valeurs obtenues ont été reportées sur la Figure 18 afin de comparer ces données aux taux de renouvellement d'air de la chambre déterminés par co-injection de CO₂ avec chaque COV. Les résultats obtenus montrent que les taux de disparition des COV sont tous supérieurs au taux de renouvellement d'air de la chambre : l'écart varie de 6 % pour le toluène, à 30 % pour l'acétaldéhyde. Le terme de perte des COV aux parois est donc variable d'un COV à l'autre, cependant, il reste limité et permet donc le suivi des concentrations en COV en fonction du temps et la détermination de leurs taux de disparition.

3.3.5. Caractérisation du comportement des COV injectés simultanément

COV	Concentration maximale théorique (ppb)	Concentration maximale mesurée (ppb)
Acétaldéhyde	100	110 ± 10
IPA	100	75 ± 7
Benzène	100	80 ± 8
Toluène	50	55 ± 5
Acétone	150	165 ± 15

Tableau 14 : Liste des COV injectés simultanément dans la pièce expérimentale IRINA, concentrations maximales théoriques et concentrations maximales mesurées

Dans le but d'évaluer l'effet de mélange des COV sur leurs taux de disparition, 5 COV ont été injectés simultanément dans la chambre expérimentale. La liste des COV injectés ainsi que leurs concentrations maximales théoriques et mesurées par SIFT-MS sont reportées dans le Tableau 14. Les concentrations maximales mesurées sont en cohérence avec les concentrations maximales théoriques. Elles diffèrent au maximum de 25% dans le cas de l'isopropanol. Ce résultat indique une vaporisation très satisfaisante des COV lors de leur injection. Les profils temporels des COV ont été suivis au cours de leur disparition afin de déterminer leurs taux de disparition respectifs. Les valeurs obtenues ont été comparées à celle déterminées suite aux injections individuelles. Les données sont reportées sur la Figure 19. Les résultats montrent que les taux de disparition des COV déterminés lors d'une injection multi-COV ne diffèrent pas de manière significative de ceux déterminés lors d'injections individuelles. L'effet de mélange des COV n'a donc pas d'influence sur leur taux de disparition respectifs déterminés dans la chambre expérimentale.

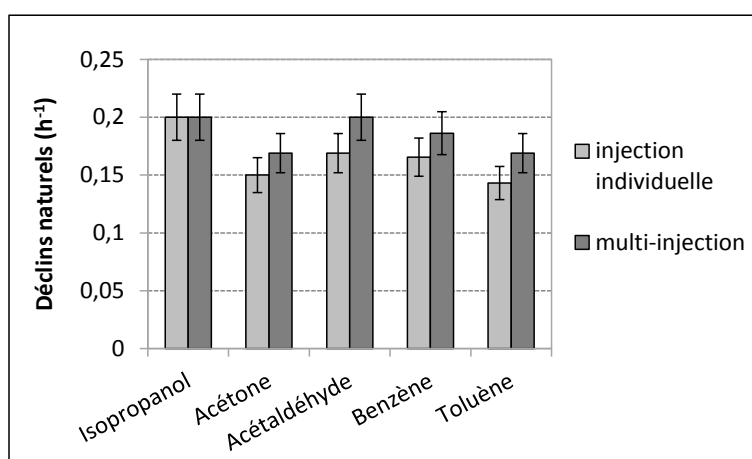


Figure 19 : Comparaison des taux de disparition des 5 COV injectés simultanément dans la pièce expérimentale IRINA avec les taux de disparition déterminés lors des injections individuelles de COV (T° = 20 °C, RH = 55%)

3.3.6. Niveaux de blancs des espèces gazeuses inorganiques dans la pièce IRINA

La mesure des concentrations en ozone (O₃) dans la pièce IRINA a été réalisée à l'aide d'un instrument de type O3-42M d'Environnement SA. La mesure est effectuée par spectroscopie d'absorption UV, elle permet une mesure de la

concentration en ozone sur une gamme allant de 0 à 10 ppm avec une limite de détection de $0,4 \pm 0,2$ ppb. La mesure des concentrations en oxydes d'azote est réalisée à l'aide d'un instrument Model 42i Trace Level Analyzer de Thermo Scientific. La mesure est effectuée par chimiluminescence. Elle permet le suivi de la concentration en NO_2 jusqu'à un teneur de 200 ppb avec une limite de détection de 50 ± 25 ppt.

Le niveau de blanc de la pièce IRINA en ozone a été mesuré régulièrement dès la mise en œuvre de la pièce. Toutes les mesures effectuées ont mis en évidence une concentration en ozone inférieure à la limite de détection de l'instrument. Par conséquent, le rôle de l'ozone dans la réactivité des COV injectés dans la pièce IRINA est négligeable. De la même manière, les niveaux de NO_2 et NO au sein de la pièce expérimentale sont respectivement de 6 ± 2 ppb et $0,2 \pm 0,04$ ppb. La situation de la pièce expérimentale en zone périurbaine peut expliquer les niveaux résiduels de NO_2 observés. Il apparaît néanmoins clairement que les teneurs de ces espèces sont limitées dans la pièce IRINA, ce qui permet de minimiser les voies réactionnelles possiblement initiées à partir de NO_2 , notamment les réactions hétérogènes avec H_2O pouvant donner lieu à la formation de HONO.

3.3.7. Niveaux de blancs en particules dans la pièce IRINA

L'analyse de la fraction particulaire dans la pièce IRINA est réalisée à l'aide d'un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) de la marque TSI. Cet instrument est constitué d'un compteur de particules à condensation (CPC - Condensation Particle Counter) associé à un analyseur de mobilité par diffusion (DMA - Diffusion Mobility Analyzer). Cet instrument a été sélectionné car il permet de faire croître les particules avant comptage uniquement à partir d'eau ultra pure, limitant ainsi la possibilité de contamination de la pièce expérimentale par certains COV. Le dispositif est placé directement au centre de la pièce au cours des mesures, échantillonnant ainsi l'air de la pièce IRINA sans ligne de transfert. Cette approche permet de limiter les possibles pertes de particules sur les lignes de prélèvement. Le débit de prélèvement est de 600 mL/min, La collecte est réalisée toutes les 10 minutes. La mesure est effectuée pour les particules présentant un diamètre aérodynamique allant de 10 à 400 nm.

La mesure des niveaux de blanc des particules en termes de nombre et de distribution granulométrique a été réalisée sur plusieurs périodes d'un mois chacune. Chaque mesure a été réalisée après une phase de tranquillisation de la pièce, c'est-à-dire au moins 12 heures après la dernière entrée dans la pièce et avec le système d'air conditionné en fonctionnement. La variation de la vitesse du ventilateur de la climatisation ne présente pas d'influence particulière sur le nombre et le diamètre moyen des particules au sein de la pièce. La distribution typique des particules au sein de la pièce IRINA correspond à une distribution uni-modale avec un diamètre moyen de 110 nm. Sur une période d'un mois en conditions stabilisées, la valeur moyenne du nombre de particules est de 2000 ± 250 particules/cm³, c'est-à-dire une variabilité de moins de 13%. Sur la même période, le diamètre moyen observé est resté compris entre au minimum 100 et au maximum 150 nm. Du point de vue de la phase particulaire, la pièce IRINA offre donc des conditions stables et reproductibles. En comparaison avec la maison expérimentale MARIA pilotée par le CSTB (Centre Scientifique et Technique du bâtiment) où le niveau résiduel moyen de particules est de 4000 particules/cm³, le niveau de particules dans la pièce IRINA est faible. Cette différence peut être corrélée au mode de fonctionnement contrasté des dispositifs : mode ouvert pour la maison MARIA et mode quasi fermé pour la pièce IRINA.

3.4. Bilan de la Tâche 2 - Sous-tâche 1 - Mines Douai

Au cours de la première année du projet ETAPE, Mines Douai est parvenu à concevoir, réaliser et valider un dispositif expérimental unique sur lequel repose l'ensemble des expériences réalisées à Mines Douai dans le cadre de ce projet : une pièce expérimentale de 40 m³ nommée IRINA (Innovative Room for Indoor Air studies)

Du point de vue technique la chambre est validée en termes de :

- Choix des matériaux de revêtement (puits et source de COV)
- Mode de fonctionnement
- Système de génération des COV
- Système de dispersion des COV dans la pièce
- Régulation de la température et de l'humidité de la pièce
- Dispositifs de prélèvement in-situ et d'analyse online / offline de la phase gazeuse et de la phase particulaire
- Dispositifs de suivi continu de la température et de l'humidité

Du point de vue expérimental, la chambre est validée en termes de :

- Homogénéité des concentrations
- Caractérisation du taux de renouvellement d'air naturel (via CO₂)
- Caractérisation des niveaux résiduels des espèces gazeuses et particulaires dans la pièce
- Caractérisation des taux de disparition des COV injectés seuls ou en mélange
- Carte de contrôle des niveaux de blancs en COV et taux de renouvellement d'air

Le dispositif est donc opérationnel. Un article scientifique portant sur la validation de la pièce expérimentale IRINA a été publié dans Chemical Engineering Journal en juillet 2016.

The 40 m³ Innovative experimental Room for INdoor Air studies (IRINA): Development and validations,
P. Harb, L. Sivachandiran, V. Gaudion, F. Thevenet, N. Locoge
Chemical Engineering Journal, 306 (2016) 568-578

4. Traitement photocatalytique des matrices gazeuses synthétiques de référence dans IRINA (Tâche 2 - Sous-tâche 2 - Mines Douai)

4.1. Rappel des objectifs de la Tâche 2 - Sous Tâche 2

La sous-tâche 2 de la tâche 2 du projet ETAPE vise à évaluer les performances des deux systèmes retenus à la tâche 1 vis-à-vis du traitement de chacune des quatre matrices gazeuses de référence en termes (i) d'élimination des COV primaires de chaque matrice, et (ii) de formation d'espèces secondaires. Pour ce faire, chaque dispositif autonome de traitement est introduit dans la pièce expérimentale IRINA et successivement soumis à chaque matrice gazeuse type du projet.

4.2. Principe des essais dans la pièce expérimentale IRINA

Chaque essai réalisé dans la pièce expérimentale IRINA visant à déterminer l'efficacité et l'innocuité des deux dispositifs de traitement vis-à-vis de chacune des matrices gazeuses de référence du projet peut être décomposé en quatre phases expérimentales principales.

Phase 1 : La pièce expérimentale IRINA est laissée au repos pendant un période minimale de 12 heures. Au cours de cette période de stabilisation, considérant le taux de renouvellement d'air moyen de la pièce IRINA de $0,3 \pm 0,1 \text{ h}^{-1}$ déterminé sur une période de deux ans, le volume de la pièce est renouvelé au minimum deux fois. A l'issue de cette période de stabilisation, les niveaux de blancs en COV hydrocarbonés et oxygénés peuvent être déterminés ainsi que les niveaux de blancs en particules. Les mesures réalisées dans ces conditions sont collectées et intégrées aux cartes de contrôles qui permettent le suivi des paramètres de la pièce IRINA depuis sa création.

Phase 2 : Le dispositif de traitement utilisé est mis en route à l'intérieur de la pièce depuis l'extérieur. La mise en fonctionnement du dispositif est réalisée au moins 1 h 30 avant l'injection des COV dans la pièce expérimentale IRINA. Au cours de cette période, plusieurs prélèvements et analyses peuvent être réalisés afin de vérifier la présence de COV dans la pièce qui pourraient être émis par un élément du système de traitement en fonctionnement (émissions des matériaux du système lors de la chauffe des lampes UV, émission depuis le média photocatalytique liée à l'auto-nettoyage du photocatalyseur sous air propre et en présence d'UV). Cette phase permet par ailleurs d'assurer une reproductibilité de l'état de surface du système photocatalytique au fil des tests avant injection des COV.

Phase 3 : Les COV de la matrice d'intérêts sont injectés au sein de la pièce. Le suivi temporel de ces injections et la vérification des concentrations maximales atteintes est généralement réalisé par SIFT-MS au cours de la première heure suivant l'injection.

Phase 4 : Les déclinés des COV injectés ainsi que la formation éventuelle de sous-produits gazeux et particuliers sont mesurés à l'aide des différents instruments analytiques off-line et/ou on-line sur une durée maximale de 8h00.

Principe générale : L'étude de chaque matrice gazeuse débute nécessairement par l'injection des COV spécifiques de la matrice et le suivi de leur déclin naturel, c'est-à-dire en l'absence de tout système de traitement. Ce premier type d'expérience permet, par linéarisation des profils temporels des concentrations des COV injectés de déterminer k_n , la constante de déclin, ou taux de déclin naturel de chaque COV. Après un nouvelle période de stabilisation de la pièce IRINA, les COV de la matrice d'intérêt sont à nouveau injectés dans la pièce, mais en présence d'un des systèmes de traitement en fonctionnement. Ce second type d'expérience permet, par linéarisation des profils temporels des concentrations des COV de déterminer alors k_e , la constante de déclin, ou taux de déclin, en présence de chacun des épurateurs. La différence entre k_e et k_n permet de déterminer le déclin propre à l'épurateur pour chaque COV et ainsi de calculer dans un premier temps leur CADR (Clean Air Delivery Rate). Dans la suite, les résultats obtenus sur les quatre matrices d'intérêt du projet ETAPE sont successivement présentés et discutés : matrice standard, matrice urbaine, matrice hospitalier, matrice bois.

4.3. Traitement photocatalytique de la matrice standard dans IRINA

4.3.1. Etude de l'élimination des polluants primaires (matrice standard)

La matrice standard comprend cinq COV, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone, le toluène et l'heptane. Il s'agit de la matrice la plus proche en termes de composition de celle proposée par la norme XP B 44 013. Les concentrations injectées pour chacun des COV au sein de la pièce expérimentale IRINA ont été variées entre 50 et 400 ppb. Les déclinés naturels des COV de la matrice standard présentent une dispersion entre COV inférieure à 5%, indiquant que la nature du COV n'influence pas significativement son déclin naturel. Le déclin naturel moyen est de $0,36 \text{ h}^{-1}$ et le coefficient de variation calculé sur la reproduction de cinq expériences de détermination des déclinés naturels est inférieur à 0,09. Les valeurs de déclinés naturels des COV de la matrice standard sont reportées sur la Figure 20.

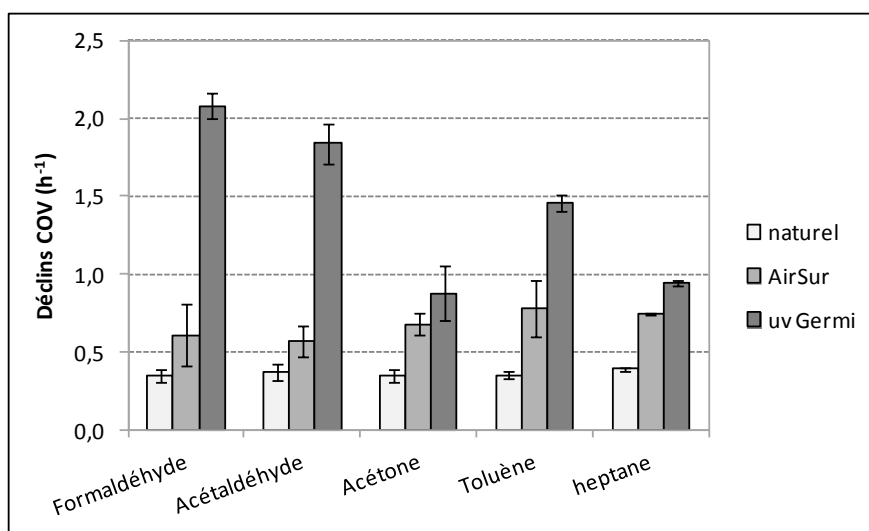


Figure 20 : Déclinés naturels et déclinés en présence des systèmes de traitement, exprimés en h^{-1} et déterminés dans la pièce expérimentale IRINA pour chaque COV de la matrice standard

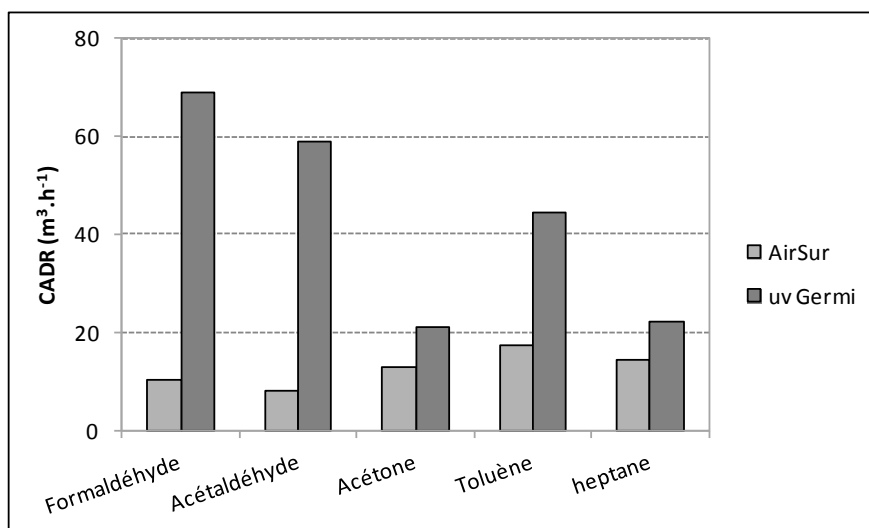


Figure 21 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) calculés suivant la norme XP B 44 013 à l'issue du traitement de la matrice standard dans la pièce expérimentale IRINA par les deux systèmes retenus

Les valeurs des déclinés observés dans la pièce IRINA en présence de deux épurateurs sont reportées sur la Figure 20. L'ensemble des valeurs de déclinés déterminées pour le système AirSûr est inférieur à celles déterminées en présence

du système UVGermi, suggérant une efficacité supérieure de traitement pour ce dernier sur la matrice standard. Les valeurs de déclin naturels et en présence des systèmes de traitement déterminés dans la pièce IRINA pour la matrice standard ont permis de calculer le CADR (Clean Air Delivery Rate) de chaque COV, tel que proposé par le norme XP B 44 013. Les valeurs obtenues par COV et par dispositif sont reportées sur la Figure 21.

Les CADR calculés à l'issue du traitement de la matrice standard par le système AirSûr varient de 8,1 m³/h pour l'acétaldéhyde à 17,3 m³/h pour le formaldéhyde. Les valeurs de CADR obtenues lors des tests réalisés suivant la norme dans une enceinte de 1 m³ étaient comprises entre 7,6 m³/h pour l'acétaldéhyde et 17,1 m³/h pour le toluène et l'heptane. Les valeurs de CADR obtenues pour le système AirSûr sont donc similaires entre les tests réalisés dans une enceinte de 1 m³ et ceux réalisés dans la pièce IRINA.

Les CADR calculés à l'issue du traitement de la matrice standard par le système UVGermi varient de 21 m³/h pour l'acétone à 69 m³/h pour le toluène. Il est intéressant de comparer ces valeurs à celles déterminées suivant la norme, dans une enceinte de 1m³ puisque les CADR obtenus dans la pièce expérimentale sont très nettement supérieurs pour l'ensemble des COV. En fait, ils restaient compris entre 8 et 21 m³/h lors des tests dans l'enceinte de 1 m³. Les résultats obtenus sur la caractérisation des performances du système UVGermi montre que le volume de l'enceinte testé peut avoir un impact direct sur les valeurs de CADR, et permet par ailleurs de rendre compte avec un meilleur contraste des performances respectives des dispositifs. En effet, les tests réalisés suivant la norme dans une enceinte de 1 m³ ne permettaient pas de distinguer les différences de performances entre les deux systèmes considéré alors que les essais réalisés en conditions réalistes dans la pièce IRINA mettent clairement en évidence des performances supérieures pour le dispositif UVGermi sur la base seule des CADR. Enfin, l'introduction du formaldéhyde dans la composition de la matrice standard contribue à mieux distinguer les performances des systèmes puisqu'il s'agit à la fois d'un polluant cible de l'air intérieur et du sous-produit d'oxydation le plus fréquemment rencontré en photocatalyse.

4.3.2. Calcul de l'indice de performance : IP

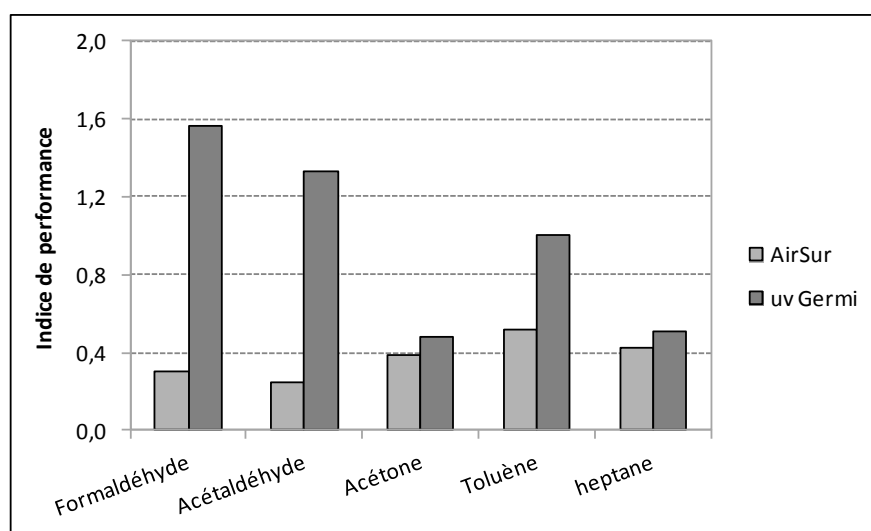


Figure 22 : Valeurs des IP (Indice de Performance) calculés à l'issue du traitement de la matrice standard dans la pièce expérimentale IRINA par les deux systèmes retenus

Le calcul des CADR intègre le volume de l'enceinte dans laquelle les COV primaires sont injectés. Cependant, le CADR ne prend pas en compte le débit de traitement du système considéré. Pourtant, le débit de traitement présente un impact direct sur le nombre de passage du volume d'air de la pièce par unité de temps, c'est-à-dire, la fréquence à laquelle l'air de la pièce est soumis au système de traitement. Par ailleurs, le débit de traitement influence aussi le temps de contact du gaz à la surface du média photocatalytique, ce qui conditionne aussi l'adsorption des COV à traiter à la surface du média et potentiellement l'avancement de la réaction d'oxydation des COV présents. Les débits théoriques de traitement des dispositifs retenus diffèrent d'un facteur deux, le fait de ne pas prendre en compte ce paramètre aurait pu impacter la comparaison de leur performance. Dans le but de permettre une comparaison objectivée des dispositifs entre eux, il est proposé de définir un autre paramètre que le CADR : l'indice de performance

(IP). Ce paramètre sans dimension est défini comme le rapport entre le CADR (m^3/h) et Q le débit de traitement effectif, mesuré à la sortie du dispositif considéré (m^3/h) (Équation 2).

Équation 2 : $IP = CADR / Q$

La détermination de l'indice de performance nécessite une mesure du débit effectif et réel du dispositif étudié. En effet, les débits de traitement indiqués par les fournisseurs ne correspondent pas nécessairement au débit d'air réel traité. Les débits de fonctionnement théoriques indiqués par les fournisseurs pour les systèmes AirSûr et UVGermi sont respectivement de 50 et 100 m^3/h . La mesure des débits effectifs montrent que les valeurs réelles sont de 33,5 et 44,3 m^3/h respectivement pour les systèmes AirSûr et UVGermi. Les valeurs effectives de débit sont donc nettement inférieures aux spécifications techniques et finalement proches l'une de l'autre. Les valeurs des indices de performance des deux systèmes retenus ont été calculées à partir des valeurs de CADR, elles sont reportées sur la Figure 22. Dans le cadre de cette étude, les essais sur les deux dispositifs ont été réalisés au sein de la même pièce expérimentale et les dispositifs présentent des débits de traitement proches, les conclusions tirées de l'analyse des IP restent donc similaires aux conclusions obtenues à partir des CADR : (i) performances globalement supérieures du dispositif UVGermi, (ii) des limitations fortes du dispositif AirSûr vis-à-vis du traitement du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde, (iii) une capacité d'oxydation probablement plus avancée du dispositif UVGermi. Néanmoins, le calcul des IP est une approche qui a l'avantage de permettre une comparaison plus fiable entre dispositifs présentant des débits particulièrement contrastés.

4.3.3. Etude de la formation de polluants secondaires (matrice standard)

Aucun COV potentiellement issu de la dégradation des COV primaires constituant la matrice standard n'a été détecté au sein de la pièce IRINA au cours des essais sur les deux dispositifs. Les COV caractéristiques des émissions des matériaux constituant les dispositifs de traitement, tels que ceux mis en évidence lors des tests suivant la norme dans l'enceinte de 1 m^3 , n'ont pas été identifiés.

Les sous-produits majoritairement formés lors de l'oxydation photocatalytique des COV sont le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Le système de traitement AirSûr présente les valeurs de CADR les plus faibles pour ces deux COV. Nous pouvons émettre l'hypothèse que les valeurs de CADR faibles pour le système AirSûr vis-à-vis du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde peuvent être reliées à une production de ces espèces par les dégradations des autres COV présents ce qui, à l'échelle globale de la pièce, aurait tendance à diminuer les taux de déclins de ces espèces. Au contraire, le système UVGermi présente les valeurs de CADR les plus élevées pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Ce comportement indique que ces espèces sont celles qui sont les plus efficacement éliminées de la pièce expérimentales et donc, considérant que ces espèces sont observées en fin de chaîne d'oxydation, que le processus d'oxydation induit par ce dispositif est le plus avancé.

4.3.4. Bilan de l'étude de la matrice standard dans IRINA

L'étude du traitement de la matrice standard au sein de la pièce expérimentale IRINA a montré que la conduite des tests dans une pièce de grand volume et de taille réelle permet de mettre en évidence des performances contrastées entre des dispositifs. En effet, les tests réalisés suivant la norme, qui propose une matrice équivalente à la matrice standard, indiquait des performances équivalentes pour les deux systèmes. Au contraire, les essais réalisés dans la pièce IRINA mettent en évidence des valeurs de CADR nettement supérieures pour le dispositif UVGermi. Par ailleurs, les possibilités de comparaisons entre les dispositifs ont été améliorées en définissant l'indice de performances (IP) intégrant le débit effectif des systèmes. Ce paramètre, comme les CADR, souligne les faibles capacités de traitement du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde par les systèmes AirSûr alors qu'il s'agit d'un polluant clé dans les espaces intérieurs. En revanche le dispositif UVGermi présente les valeurs de CADR et d'IP les plus élevées vis-à-vis de ces deux espèces suggérant un processus d'oxydation plus avancé. Les essais au sein de la pièce IRINA sont donc particulièrement révélateurs en comparaison des tests réalisés suivant la norme XP B 44 013 dans une enceinte de 1 m^3 .

4.4. Traitement photocatalytique de la matrice urbaine dans IRINA

4.4.1. Etude de l'élimination des polluants primaires (matrice urbaine)

La matrice urbaine comprend six COV, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le toluène, le benzène, le pentène et l'heptane. Les concentrations injectées pour chacun des COV au sein de la pièce expérimentale IRINA ont été variées entre 50 et 400 ppb. Les déclinés naturels des COV de la matrice urbaine déterminés dans la pièce IRINA présentent une dispersion entre COV inférieure à 15%, indiquant que la nature du COV n'influence pas significativement son déclin naturel. Le déclin naturel moyen est de $0,33 \text{ h}^{-1}$ et le coefficient de variation calculé sur la reproduction de cinq expériences de détermination des déclinés naturels est inférieur à 0,12. Les valeurs de déclinés naturels des COV de la matrice standard sont reportées sur la Figure 23. Cette figure permet de comparer les valeurs des déclinés naturels aux valeurs de déclin déterminées en présence des deux épurateurs étudiés. Pour le système AirSûr, les taux de déclin du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde restent peu supérieurs aux taux de déclin naturel, montrant pour la matrice urbaine le faible impact de ce système de traitement sur ces deux espèces. Le système Air Sûr présente une efficacité plus marquée pour le toluène, le benzène, le pentène et l'heptane. Les taux de déclin en présence des deux systèmes sont équivalents pour ces trois dernières espèces. Enfin, comme dans le cas de la matrice standard, le système UVGermi se démarque par des taux de déclin naturels les plus élevés vis-à-vis du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde.

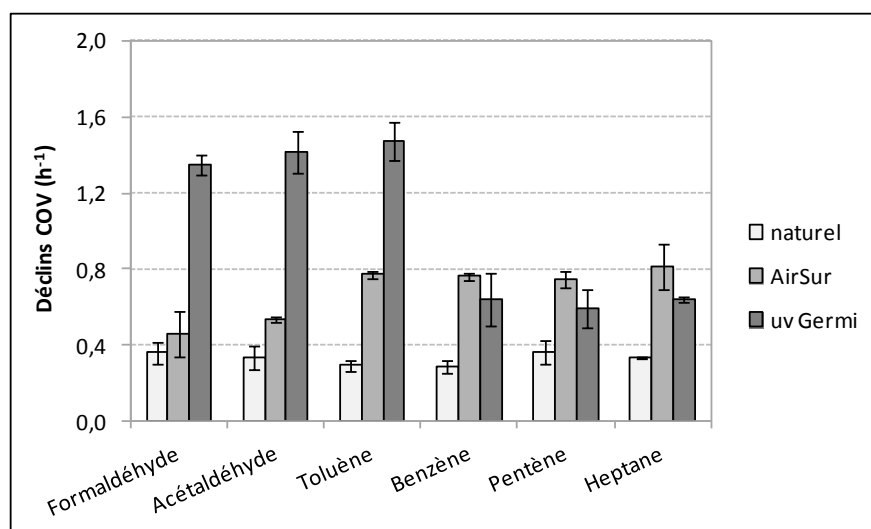


Figure 23 : Déclinés naturels et déclinés en présence des systèmes de traitement, exprimés en h^{-1} et déterminés dans la pièce expérimentale IRINA pour chaque COV de la matrice urbaine

Les valeurs des déclinés naturels et des déclinés en présence des systèmes de traitement déterminés dans la pièce IRINA pour la matrice standard ont permis de calculer le CADR (Clean Air Delivery Rate) de chaque COV, tel que proposé par le norme XP B 44 013. Les valeurs obtenues par COV et par dispositif sont reportées sur la Figure 24. A partir des valeurs de CADR, les valeurs d'indice de performance (IP) ont été déterminées et reportées sur la Figure 25. Les deux dispositifs présentent des comportements particulièrement contrastés. Les performances les plus élevées du dispositif AirSûr sont observées sur les hydrocarbures tels que le benzène, le pentène et l'heptane. Vis-à-vis de ces trois espèces, l'indice de performance du dispositif AirSûr est près de deux fois supérieur à celui du dispositif UVGermi. Au contraire, les valeurs de CADR et d'IP déterminées en présence du dispositif UVGermi vis-à-vis du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et du toluène sont nettement supérieures à celles déterminées en présence du dispositif AirSûr. Etonnement, le système UVGermi se caractérise par un IP deux fois supérieur à celui du dispositif AirSûr vis-à-vis du toluène, alors que dans le cas du benzène l'inverse est observé. Cette constatation, faite sur deux COV aromatiques de structure très proche, indique qu'il est difficile d'extrapoler le comportement d'un système à toute une famille de COV uniquement à partir de la connaissance des capacités de traitement sur un seul COV représentant. Des questions relatives à des compétitions d'adsorption pourraient expliquer ce comportement contrasté. Enfin, comme sur la matrice standard, le système UVGermi présente des capacités de traitement excellentes vis-à-vis du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde, suggérant sa capacité à assurer un processus d'oxydation avancé, même en présence d'une matrice gazeuse plus spécifique et plus riche en hydrocarbures.

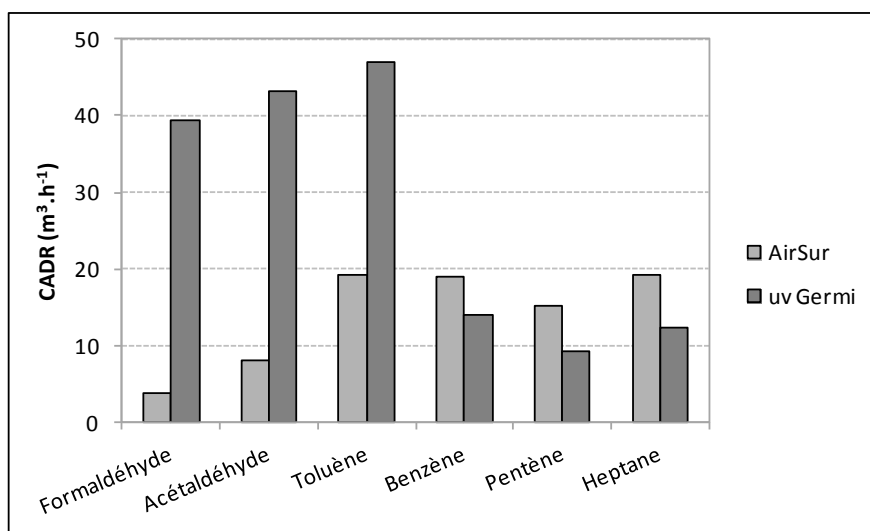


Figure 24 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) calculés suivant la norme XP B 44 013 à l'issue du traitement de la matrice urbaine dans la pièce expérimentale IRINA par les deux systèmes retenus

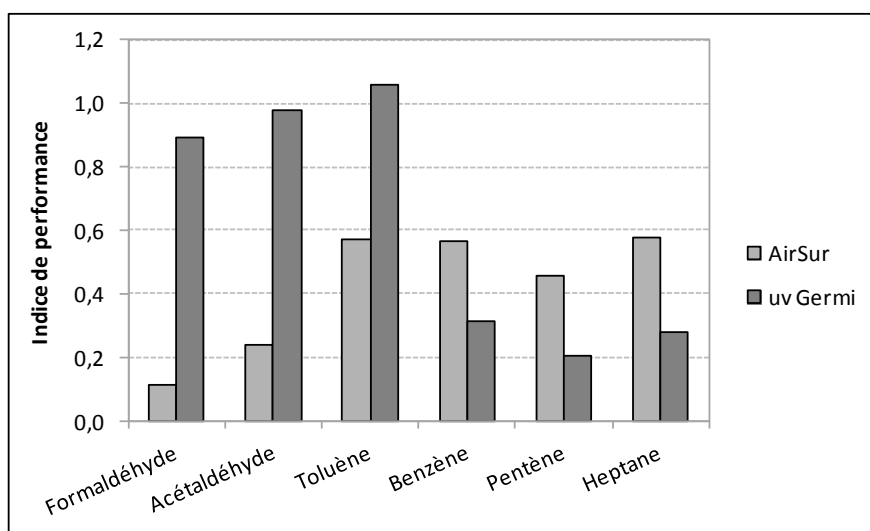


Figure 25 : Valeurs des IP (Indice de Performance) calculés à l'issue du traitement de la matrice urbaine dans la pièce expérimentale IRINA par les deux systèmes retenus

4.4.2. Etude de la formation de polluants secondaires (matrice urbaine)

Au cours du traitement de la matrice urbaine par les deux systèmes de traitement, un seul COV caractérisé par un profil temporel typique d'un intermédiaire réactionnel a été détecté et quantifié, il s'agit de l'acétone. L'acétone n'a été observée que lors du traitement de la matrice urbaine par le système UVGermi. Aucun sous-produits ou intermédiaire réactionnel n'a été détecté lors de la mise en œuvre du dispositif AirSûr. Le profil temporel de l'acétone observé lors du traitement de la matrice urbaine par le système UVGermi est reporté sur la Figure 26. L'acétone est produite par le système UVGermi au cours des 45 premières minutes de traitement. Au-delà, la concentration en acétone diminue pour passer, après 3,5 h de traitement, en dessous des limites de détection. La concentration maximale observée est de 10 ppb. Non seulement ce niveau de concentration en transitoire, mais il reste limité et le système est à même d'éliminer lui-même cet intermédiaire réactionnel. Il est à noter par ailleurs que les COV caractéristiques des émissions des matériaux constituant les dispositifs de traitement, tels que ceux mis en évidence lors des tests suivant la norme dans l'enceinte de 1 m³, n'ont pas été identifiés.

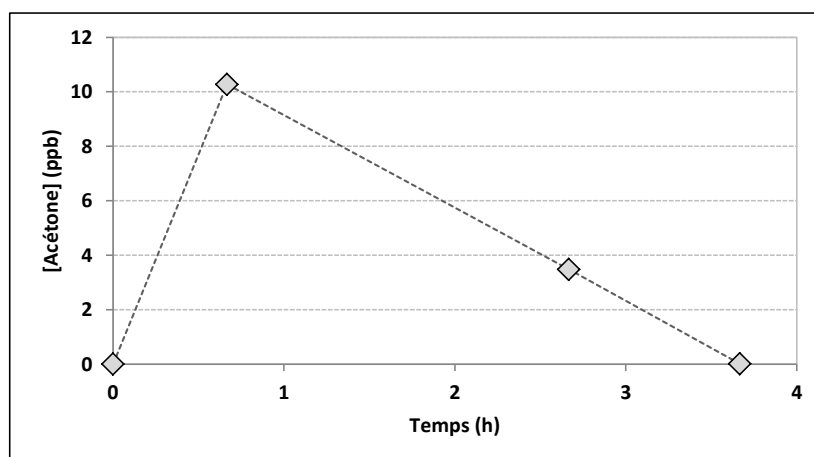


Figure 26 : Evolution de la concentration en acétone dans la pièce expérimentale IRINA en fonction du temps au cours du traitement de la matrice urbaine par le système UVGerme

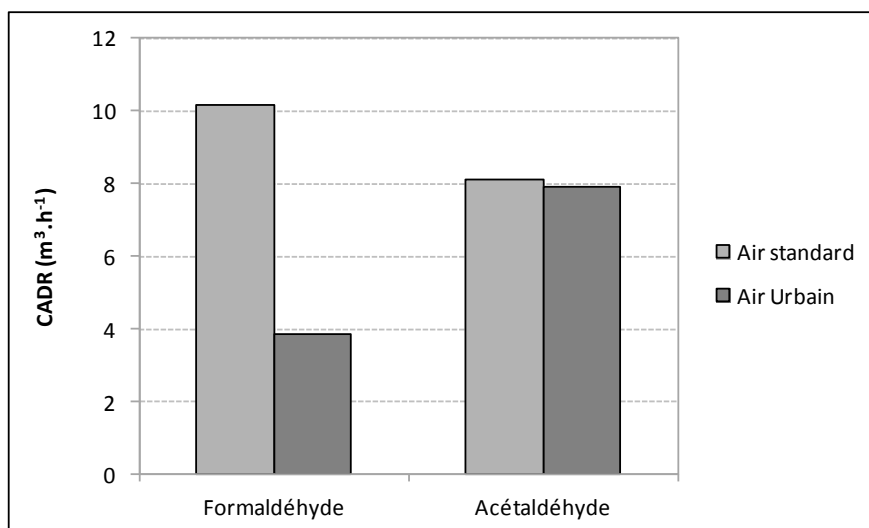


Figure 27 : Comparaison des CADR (m^3/h) du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde calculés à l'issue du traitement des matrices standard et urbaine par le système AirSûr dans la pièce expérimentale IRINA

Dans le but d'évaluer l'impact de la composition de la matrice gazeuse sur les performances des systèmes, les CADR du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde sont comparés en fonction de la matrice gazeuse dans laquelle ils sont inclus. La Figure 27 permet de comparer les CADR du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde à l'issue du traitement des matrices standard et urbaine par le système AirSûr. La Figure 28 permet de comparer les CADR du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde à l'issue du traitement des matrices standard et urbaine par le système UVGerme.

Dans le cas du système AirSûr, les valeurs de CADR calculées pour l'acétaldéhyde restent similaires quelle que soit la nature de la matrice de référence. En revanche, le CADR du formaldéhyde est divisé par un facteur 2,5 lorsque celui-ci est intégré à la matrice urbaine par rapport à la matrice standard. Deux hypothèses peuvent expliquer cette diminution : (i) les COV typiques de la matrice urbaine (pentène et benzène) s'adsorbent préférentiellement au formaldéhyde sur le média photocatalytique, retardant alors son traitement et diminuant ainsi son déclin et son CADR ; (ii) les COV typiques de la matrice urbaine sont plus prompts à former du formaldéhyde en tant que sous-produits par rapport aux COV typiques de la matrice standard, diminuant alors le déclin apparent du formaldéhyde au sein de la pièce IRINA. Indépendamment de l'hypothèse privilégiée, il apparaît clairement que la composition de la matrice gazeuse influence directement les performances observées, justifiant ainsi de réaliser, en conditions réelles, une qualification des

performances d'un système de traitement photocatalytique sur une matrice modèle représentative des conditions de mise en œuvre du dispositif.

Dans le cas du système UVGermi, une tendance similaire est observée, non seulement pour le formaldéhyde mais aussi pour l'acétaldéhyde. La baisse de CADR la plus marquée concerne le formaldéhyde avec une valeur diminuée d'environ 40% en présence de la matrice urbaine par rapport à la matrice standard. Même si le dispositif UVGermi conserve des performances de traitement élevées face à la matrice urbaine, pour ce système aussi, il apparaît clairement que la nature de la matrice traitée influence directement les performances de traitement des COV oxygénés les plus légers. Les mêmes hypothèses que celles avancées pour interpréter le comportement du système AirSûr peuvent être proposées pour expliquer le comportement du dispositif UVGermi.

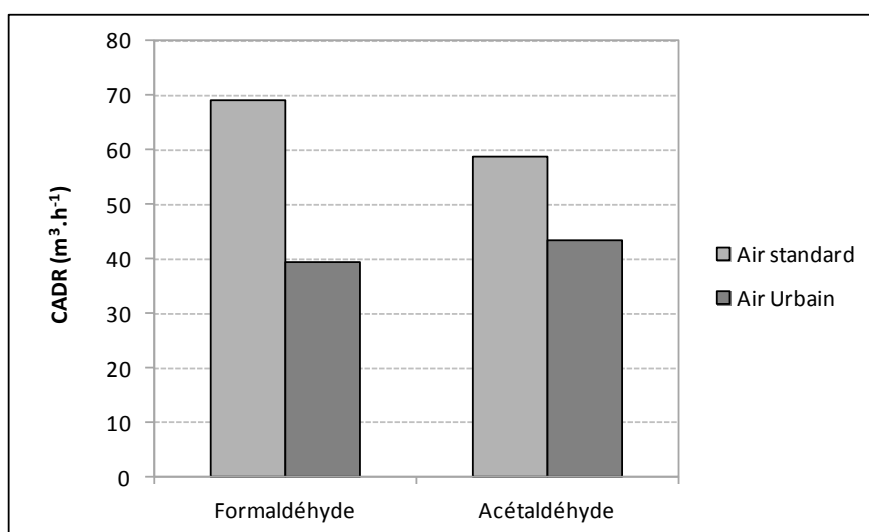


Figure 28 : Comparaison des CADR (m³/h) du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde calculés à l'issue du traitement des matrices standard et urbaine par le système UVGermi dans la pièce expérimentale IRINA

4.4.3. Bilan de l'étude de la matrice urbaine dans IRINA

L'étude du traitement de la matrice urbaine au sein de la pièce expérimentale IRINA a permis de confirmer les performances contrastées entre les deux dispositifs retenus pour le projet alors que ceux-ci présentent des spécifications techniques proches. Outre le toluène, le dispositif AirSûr présente les indices de performances les plus élevés vis-à-vis des hydrocarbures de la matrice urbaine : benzène, pentène et heptane. En revanche, ses capacités de traitement des COV oxygénés (formaldéhyde et acétaldéhyde) restent, comme pour la matrice standard, nettement inférieures au système de traitement UVGermi dont l'indice de performance vis-à-vis du formaldéhyde est près de 10 fois supérieur à celui du système AirSûr. L'influence de la nature de la matrice est particulièrement visible sur les CADR des deux systèmes vis-à-vis du formaldéhyde pour le système AirSûr et du formaldéhyde comme de l'acétaldéhyde pour le système UVGermi. L'hypothèse de l'adsorption et de la dégradation préférentielle des hydrocarbures typiques de la matrice urbaine, comme l'hypothèse d'une formation accentuée des COV oxygénés légers en tant que sous-produits de ces hydrocarbures, peuvent expliquer ce comportement. Ces différences de comportement justifient pleinement l'étude des performances des systèmes vis-à-vis de matrices gazeuses spécifiques en conditions réelles.

4.5. Traitement photocatalytique de la matrice air hospitalier dans IRINA

4.5.1. Etude de l'élimination des polluants primaires (matrice air hospitalier)

La matrice air hospitalier comprend cinq COV, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'halothane, l'isopropanol et le toluène. Cette matrice se distingue de la matrice standard en termes de composition par la présence d'isopropanol et

particulièrement d'halothane. Les concentrations injectées pour chacun des COV au sein de la pièce expérimentale IRINA ont été variées entre 50 et 400 ppb. Les déclinés naturels des COV de la matrice air hospitalier présentent une dispersion entre COV inférieure à 10%, indiquant que la nature du COV n'influence pas significativement son déclin naturel. Le déclin naturel moyen est de $0,31 \text{ h}^{-1}$ et le coefficient de variation calculé sur la reproduction de cinq expériences de détermination des déclinés naturels est inférieur à 0,04. Les valeurs de déclinés naturels des COV de la matrice air hospitalier sont reportées sur la Figure 29.

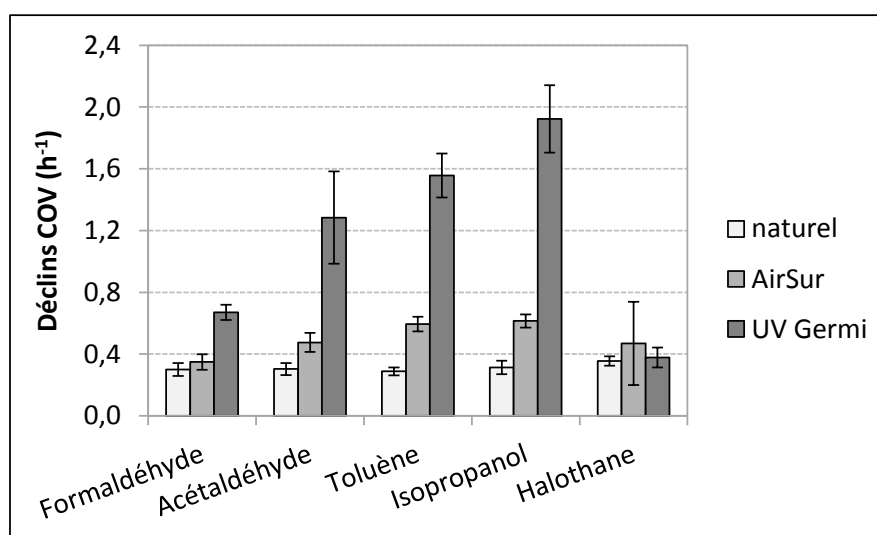


Figure 29 : Déclinés naturels et déclinés en présence des systèmes de traitement, exprimés en h^{-1} et déterminés dans la pièce expérimentale IRINA pour chaque COV de la matrice air hospitalier

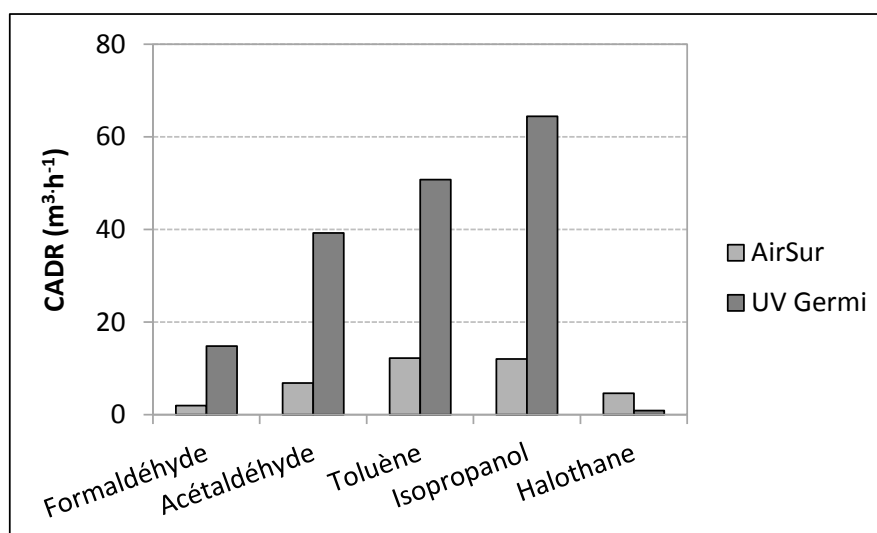


Figure 30 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) calculés suivant la norme XP B 44 013 à l'issue du traitement de la matrice air hospitalier dans la pièce IRINA par les deux systèmes retenus

Les valeurs des déclinés observés dans la pièce IRINA en présence de deux épurateurs sont reportées sur la Figure 29. Il apparaît que l'halothane se distingue des autres COV puisque ses déclinés en présence des systèmes de traitement sont équivalents à son déclin naturel, indiquant que ce COV n'est traité par aucun des deux systèmes photocatalytiques. En dehors de l'halothane, l'ensemble des valeurs de déclinés déterminées pour le système AirSûr est inférieur à celles déterminées en présence du système UVGermi, suggérant à nouveau pour cette matrice une efficacité supérieure de traitement pour ce dernier. Les valeurs de déclinés naturels et en présence des systèmes de traitement déterminés dans la pièce IRINA pour la matrice air hospitalier ont permis de calculer le CADR (Clean Air Delivery Rate)

de chaque COV, tel que proposé par le norme XP B 44 013. Les valeurs obtenues par COV et par dispositif sont reportées sur la Figure 35.

A partir des valeurs de CADR, les valeurs d'indice de performance (IP) ont été déterminées et reportées sur la Figure 36. En termes de CADR comme en termes d'IP les deux dispositifs présentent des comportements particulièrement contrastés. Les deux dispositifs montrent une incapacité à traiter l'halothane. L'absence totale de traitement pour ce COV pourrait être reliée à sa forte volatilité ($T_{eb} = 50\text{ °C}$) et sa saturation complète par des hétéroatomes halogénés, limitant son interaction avec la surface du photocatalyseur. Le dispositif AirSûr présente par ailleurs des valeurs de CADR et d'IP quasi nulles vis-à-vis du formaldéhyde. Ces limitations remettent considérablement en question la pertinence de la mise en œuvre des dispositifs pour le traitement de l'air hospitalier, particulièrement pour le système AirSûr, et dans une moindre mesure pour le système UVGermi. Concernant les hydrocarbures plus classiques, tels que l'acétaldéhyde, l'isopropanol et le toluène, les valeurs d'indices de performance des deux systèmes pour la matrice air hospitalier restent du même ordre de grandeur que pour la matrice urbaine : inférieur à 0,5 pour le système AirSûr, et environ 1 pour le système UVGermi. Le système UVGermi montre à nouveau sur la matrice air hospitalier une aptitude supérieure à assurer un processus d'oxydation avancé.

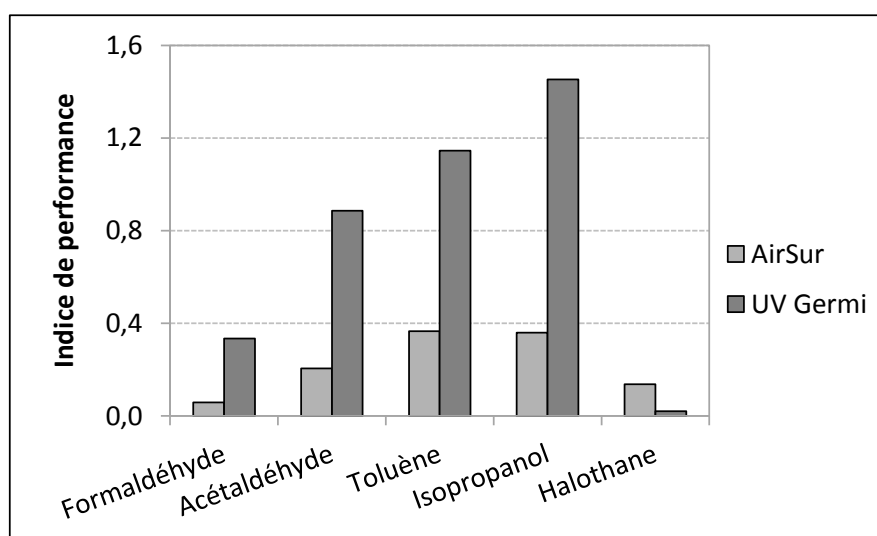


Figure 31 : Valeurs des IP (Indice de Performance) calculés à l'issue du traitement de la matrice air hospitalier dans la pièce expérimentale IRINA par les deux systèmes retenus

4.5.2. Etude de la formation de polluants secondaires (matrice air hospitalier)

Au cours du traitement de la matrice air hospitalier par les deux systèmes de traitement, un seul COV a été détecté et quantifié en tant qu'intermédiaire réactionnel, l'acétone. A la différence de la matrice urbaine pour laquelle l'acétone n'a été observée que lors du traitement par le système UVGermi, cet intermédiaire est détecté lors du traitement de la air hospitalier par les deux dispositifs. Par ailleurs, les concentrations maximales en acétone lors du traitement de la matrice urbaine étaient de l'ordre de la dizaine de ppb alors qu'elles sont de l'ordre de la centaine de ppb au cours du traitement de la matrice air hospitalier par les deux dispositifs. La formation accrue d'acétone lors du traitement de la matrice air hospitalier peut être directement reliée à la présence d'isopropanol dans cette matrice. En effet, l'acétone est le sous-produit d'oxydation majoritaire de l'isopropanol, obtenu directement par déshydrogénation de la fonction alcool. Par ailleurs, l'acétone est moins fortement adsorbé à la surface de TiO_2 que l'isopropanol, il est donc principalement émis en phase gazeuse dès sa formation à partir d'isopropanol. Ce comportement est appuyé par l'observation que l'acétone est produit par les systèmes de traitement tout au long de l'élimination de l'isopropanol. Sa concentration ne tend à diminuer que lorsque les concentrations des autres COV sont inférieures à 80%. Les systèmes sont donc à même d'éliminer l'acétone produit en tant qu'intermédiaire réactionnel. Il est à noter par ailleurs que les COV caractéristiques des émissions des matériaux constituant les dispositifs de traitement, tels que ceux mis en évidence lors des tests suivant la norme dans l'enceinte de 1 m^3 , n'ont pas été identifiés.

Dans le but d'évaluer l'impact de la composition de la matrice gazeuse sur les performances des systèmes, les CADR du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde sont comparés en fonction de la matrice gazeuse dans laquelle ils sont inclus. La Figure 32 permet de comparer les CADR du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde à l'issue du traitement des matrices standard et air hospitalier par le système AirSûr. De même, la Figure 33 permet de comparer les CADR du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde à l'issue du traitement des matrices standard et urbaine par le système UVGermi.

Dans le cas du système AirSûr, les valeurs de CADR calculées pour l'acétaldéhyde restent similaires quelle que soit la nature de la matrice de référence. En revanche, le CADR du formaldéhyde est divisé par un facteur 5 lorsque celui-ci est intégré à la matrice air hospitalier par rapport à la matrice standard. La diminution observée dans le cas de la matrice urbaine était de 2,5, l'effet de matrice sur le traitement du formaldéhyde est donc exalté dans le cas de la matrice air hospitalier. Cette matrice ne comporte pas de COV caractérisés par des masses molaires élevées, et donc susceptibles de s'adsorber fortement sur le photocatalyseur et retarder son accès à des COV plus légers. Par ailleurs, l'halothane n'est pas traité par les dispositifs, suggérant une faible interaction entre ce COV et le photocatalyseur. Par conséquent, l'hypothèse formulée pour la matrice urbaine et suggérant que l'adsorption préférentielle de COV lourds retarderait l'adsorption des plus légers peut être écartée dans le cas de la matrice air hospitalier. En revanche, l'hypothèse selon laquelle les COV typiques de la matrice air hospitalier seraient prompts à former du formaldéhyde en tant que sous-produits par rapport aux COV typiques de la matrice standard, diminuant alors le déclin apparent du formaldéhyde au sein de la pièce IRINA reste valable, surtout du fait de la présence de l'isopropanol. Il apparaît à nouveau clairement que la composition de la matrice gazeuse influence directement les performances observées, justifiant ainsi de réaliser, une qualification des performances d'un système de traitement photocatalytique sur une matrice modèle typique des conditions de mise en œuvre du dispositif.

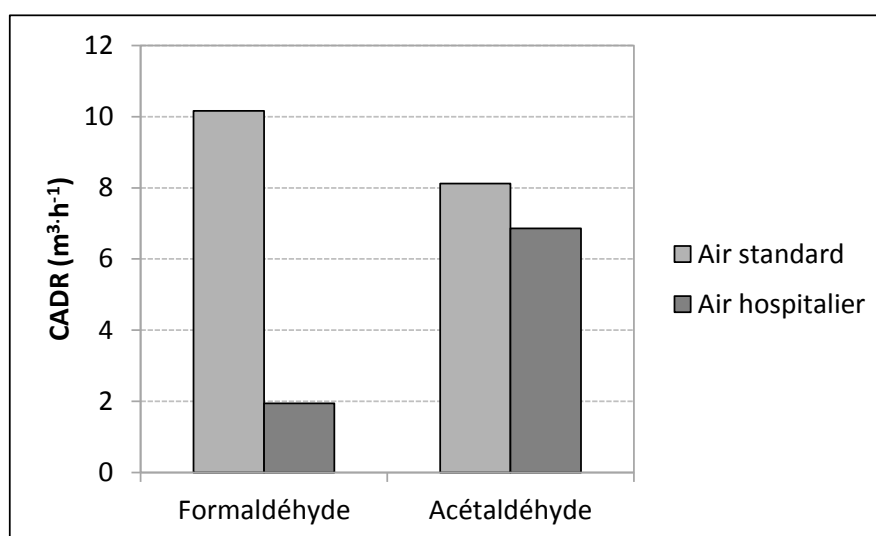


Figure 32 : Comparaison des CADR (m^3/h) du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde calculés à l'issue du traitement des matrices standard et air hospitalier par le système AirSûr dans la pièce expérimentale IRINA

Dans le cas du système UVGermi, l'influence de la nature de la matrice sur le traitement du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde est observée aussi. La baisse de CADR la plus marquée concerne le formaldéhyde avec une valeur diminuée de près d'un facteur 5 en présence de la matrice air hospitalier par rapport à la matrice standard. Même si le dispositif UVGermi conserve des performances de traitement élevées face à la matrice air hospitalier, pour ce système aussi, il apparaît clairement que la nature de la matrice traitée influence directement les performances de traitement des COV oxygénés les plus légers. Les mêmes hypothèses que celles avancées pour interpréter le comportement du système AirSûr peuvent être proposées pour expliquer le comportement du dispositif UVGermi en présence de la matrice air hospitalier.

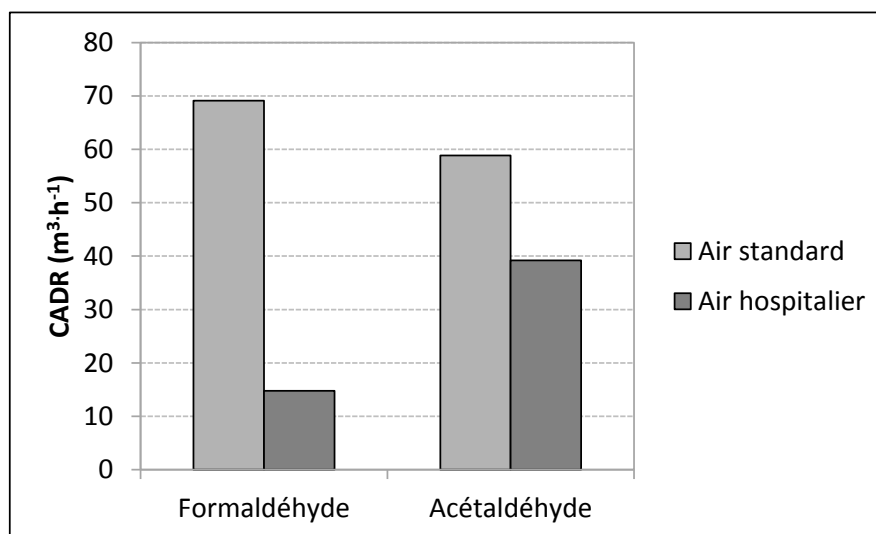


Figure 33 : Comparaison des CADR (m^3/h) du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde calculés à l'issue du traitement des matrices standard et urbaine par le système UVGermi

4.5.3. Bilan de l'étude de la matrice air hospitalier dans IRINA

Le traitement de la matrice air hospitalier au sein de la pièce expérimental IRINA met en évidence l'incapacité des dispositifs retenus pour l'étude à traiter le composé le plus typique de cette matrice, l'halothane. Tout en se gardant d'extrapoler le comportement de l'halothane à l'ensemble des COV halogénés massivement utilisés en milieu hospitalier pour l'anesthésie, ce résultat questionne fortement la pertinence de la mise en œuvre des dispositifs photocatalytiques pour le traitement des COV en milieu médical. Néanmoins, l'étude du traitement de la matrice air hospitalier au sein de la pièce expérimentale IRINA permet de mettre à nouveau en évidence les performances contrastées entre les deux dispositifs retenus pour le projet vis-à-vis des autres COV que l'halothane. Le système UVGermi présente les valeurs de CADR et d'IP les plus élevées. Néanmoins, les deux systèmes voient leurs performances de traitement de l'acétaldéhyde et particulièrement du formaldéhyde diminuer dans la matrice air hospitalier par rapport à la matrice standard. Cette baisse de performance peut être interprétée en termes de formation de formaldéhyde et d'acétaldéhyde en tant que sous-produits. Les résultats obtenus lors du traitement de la matrice air hospitalier mettent en évidence la nécessité de réaliser des essais de performance des dispositifs de traitement sur des matrices gazeuses spécifiques au plus proches des conditions réelles de mise en œuvre.

4.6. Traitement photocatalytique de la matrice bois dans IRINA

4.6.1. Etude de l'élimination des polluants primaires (matrice bois)

La matrice bois comprend cinq COV, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'isopropanol, l' α -pinène et le toluène. Les concentrations injectées pour chacun des COV au sein de la pièce expérimentale IRINA ont été variées entre 50 et 400 ppb. Les déclinés naturels des COV de la matrice bois déterminés dans la pièce IRINA présentent une dispersion entre COV inférieure à 12%, indiquant que la nature du COV n'influence pas significativement son déclin naturel. Le déclin naturel moyen est de $0,30 \text{ h}^{-1}$ et le coefficient de variation calculé sur la reproduction de cinq expériences de détermination des déclinés naturels est inférieur à 0,07. Les valeurs de déclinés naturels des COV de la matrice standard sont reportées sur la Figure 34. Cette figure permet de comparer les valeurs des déclinés naturels aux valeurs de déclin déterminées en présence des deux épurateurs étudiés. Pour le système AirSûr, les taux de déclin du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde restent peu supérieurs aux taux de déclin naturels, moins de 20% d'écart, montrant aussi pour la matrice bois le faible impact de ce système de traitement sur ces deux espèces. Le système Air Sûr présente une efficacité légèrement plus marquée pour l'isopropanol et l' α -pinène et nettement marquée pour le toluène. Enfin, comme dans le cas des matrices standard et urbaine, le système UVGermi se démarque par les taux de déclin les plus

élevés sur l'ensemble des COV, avec pour la matrice bois des taux de déclin inférieurs pour les deux carbonyles par rapport aux autres COV.

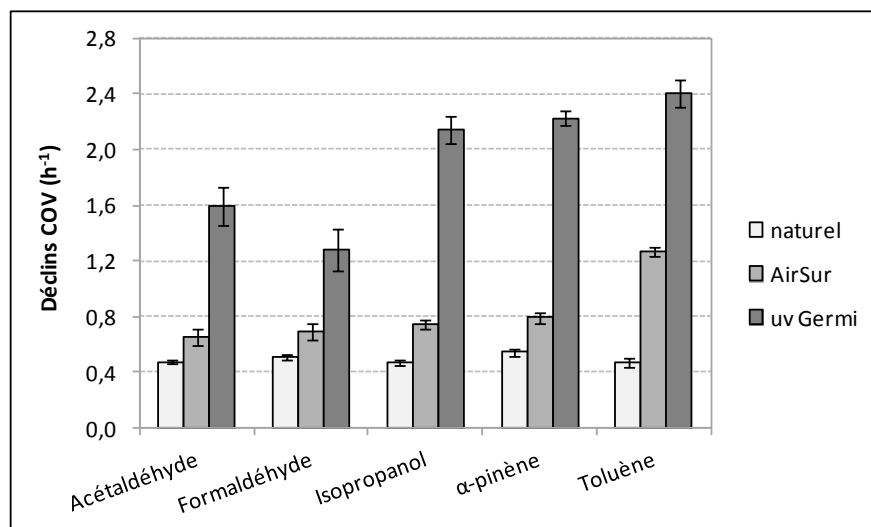


Figure 34 : Déclins naturels et déclins en présence des systèmes de traitement, exprimés en h⁻¹ et déterminés dans la pièce expérimentale IRINA pour chaque COV de la matrice bois

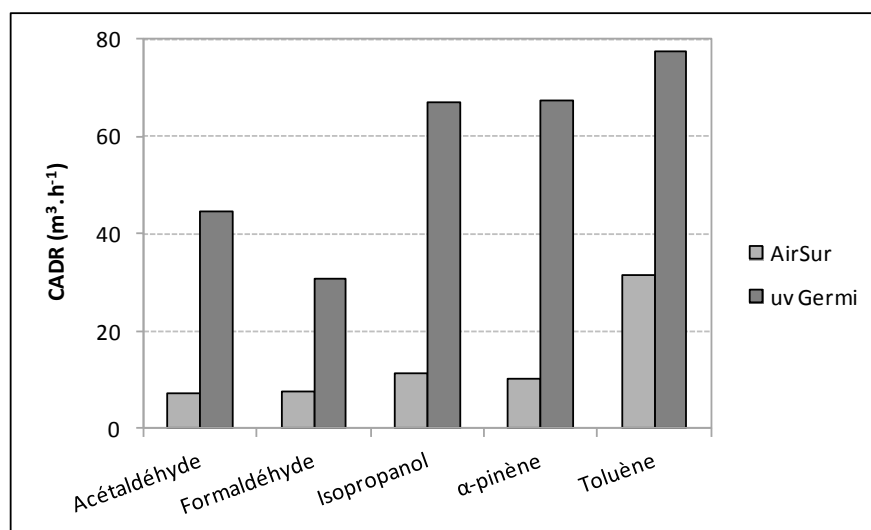


Figure 35 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) calculés suivant la norme XP B 44 013 à l'issue du traitement de la matrice bois dans la pièce expérimentale IRINA par les deux systèmes retenus

Les valeurs des déclins naturels et des déclins en présence des systèmes de traitement déterminés dans la pièce IRINA pour la matrice bois ont permis de calculer le CADR (Clean Air Delivery Rate) de chaque COV, tel que proposé par le norme XP B 44 013. Les valeurs obtenues par COV et par dispositif sont reportées sur la Figure 35. A partir des valeurs de CADR, les valeurs d'indice de performance (IP) ont été déterminées et reportées sur la Figure 36. Les deux dispositifs présentent des comportements particulièrement contrastés. Les performances les plus élevées sont observées en termes de CADR comme d'IP en présence du dispositif UVGermi. Du point de vue des indices de performance par COV, les valeurs obtenues en présence du système AirSûr sont toutes inférieures à 0,4, sauf pour le toluène. Pour les deux systèmes, le toluène est le COV caractérisé par le CADR et l'IP les plus élevés. Dans le cas du système UVGermi ces valeurs restent élevées pour l'isopropanol et l'α-pinène alors qu'elles chutent de près d'un facteur 3 en présence du système AirSûr. A la différence des observations faites pour les matrices standard et urbaine vis-à-vis desquelles le système UVGermi montrait des valeurs maximales de CADR et d'IP pour le formaldéhyde et

l'acétaldéhyde, en présence de la matrice bois, les valeurs de CADR et d'IP pour les deux carbonylés sont inférieures à celles des autres COV. Ce type de comportement suggère une difficulté supérieure pour le système UVGermi à pousser l'avancement du processus d'oxydation en présence de la matrice bois par rapport aux matrices précédemment étudiées, confirmant ainsi l'importance de la composition de la matrice gazeuse de référence pour qualifier les systèmes de traitement. La masse molaire supérieure du terpène typique de cette matrice par rapport aux autres COV considérés jusqu'alors ainsi que sa volatilité moindre pourrait expliquer un ralentissement global du processus d'oxydation en présence de la matrice bois.

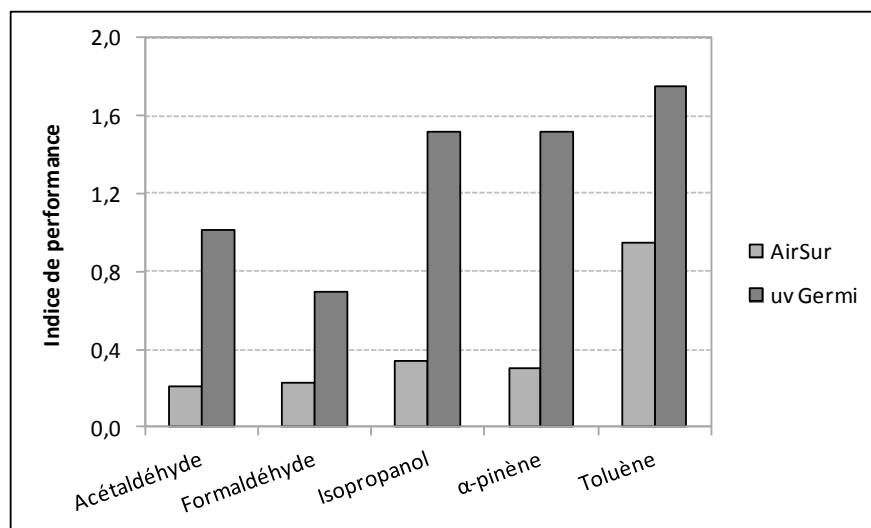


Figure 36 : Valeurs des IP (Indice de Performance) calculés à l'issue du traitement de la matrice bois dans la pièce expérimentale IRINA par les deux systèmes retenus

4.6.2. Etude de la formation de polluants secondaires (matrice bois)

Au cours du traitement de la matrice bois par les deux systèmes de traitement, un seul COV caractérisé par un profil temporel typique d'un intermédiaire réactionnel a été détecté et quantifié, il s'agit de l'acétone. L'acétone n'a été observée lors du traitement de la matrice bois que pour le système UVGermi. Aucun sous-produits ou intermédiaire réactionnel n'a été détecté lors de la mise en œuvre du dispositif AirSûr. Le profil temporel de l'acétone observé lors du traitement de la matrice urbaine par le système UVGermi est reporté sur la Figure 37. L'acétone est produite par le système UVGermi au cours des 45 premières minutes de traitement. Au-delà, la concentration en acétone diminue pour passer après 3,5 h de traitement en dessous des limites de détection. La formation d'acétone observée lors du traitement de la matrice bois par le système UVGermi est très similaire à celle observée lors du traitement de la matrice urbaine. Néanmoins les deux profils se distinguent fortement par leurs concentrations maximales. Si celle-ci reste limitée à 10 ppb pour la matrice urbaine, elle dépasse les 60 ppb lors du traitement de la matrice bois, ce qui peut impacter transitoirement la qualité de l'air de la pièce dans laquelle fonctionne le dispositif. La formation plus significative d'acétone en présence de la matrice bois par rapport à la matrice urbaine est à relier au ralentissement du processus d'oxydation suggéré dans la section 4.6.1.

En termes de caractérisation de la phase particulaire, lors du traitement de la matrice bois au sein de la pièce expérimentale par les deux dispositifs, aucune formation d'aérosol organique secondaire n'a été mise en évidence malgré la présence de l' α -pinène.

Les COV caractéristiques des émissions des matériaux constituant les dispositifs de traitement, tels que ceux mis en évidence lors des tests suivant la norme dans l'enceinte de 1 m^3 , n'ont pas été identifiés.

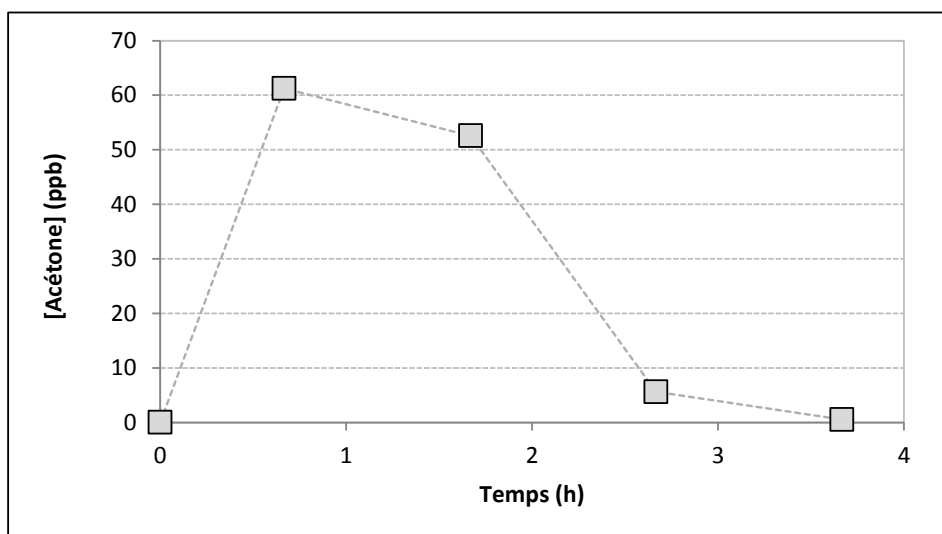


Figure 37 : Evolution de la concentration en acétone dans la pièce expérimentale IRINA en fonction du temps au cours du traitement de la matrice bois par le système UVGermi

Dans le but d'évaluer l'impact de la composition de la matrice gazeuse sur les performances des systèmes, les CADR du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde sont comparés en fonction de la matrice gazeuse dans laquelle ils sont inclus. La Figure 38 permet de comparer les CADR du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde à l'issue du traitement des matrices standard et urbaine par le système AirSûr. La Figure 39 permet de comparer les CADR du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde à l'issue du traitement des matrices standard et urbaine par le système UVGermi.

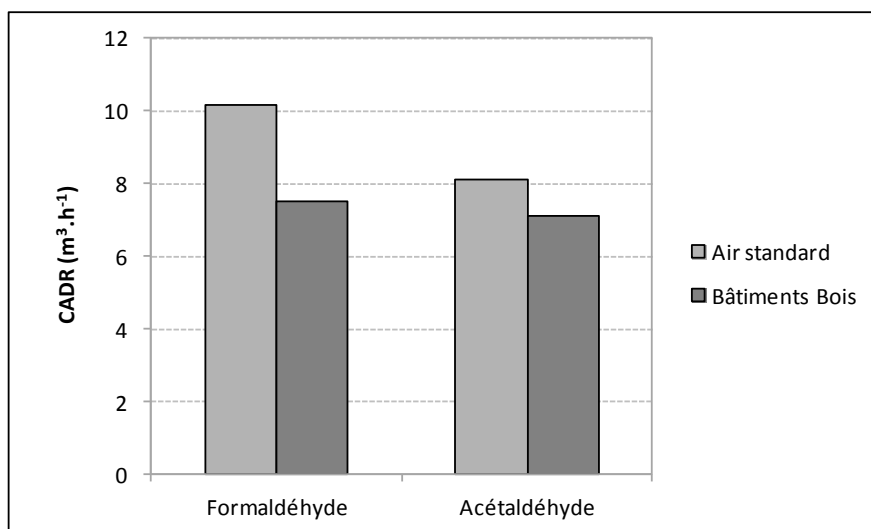


Figure 38 : Comparaison des CADR (m^3/h) du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde calculés à l'issue du traitement des matrices standard et bois par le système AirSûr dans la pièce expérimentale IRINA

Dans le cas du système AirSûr, les valeurs de CADR calculées pour l'acétaldéhyde restent similaires quelle que soit la nature de la matrice de référence : standard vs. bois, comme standard vs. urbaine. En revanche, le CADR du formaldéhyde diminue d'environ 25% lorsque celui-ci est intégré à la matrice bois par rapport à la matrice standard. Dans le cas du système UVGermi, une tendance similaire est observée, non seulement pour le formaldéhyde mais aussi pour l'acétaldéhyde. La baisse de CADR la plus marquée concerne le formaldéhyde avec une valeur diminuée d'un facteur supérieur à deux en présence de la matrice bois par rapport à la matrice standard. Même si le dispositif UVGermi conserve des performances de traitement élevées face à la matrice bois, il apparaît clairement que la nature de la matrice traitée influence directement les performances de traitement des COV oxygénés les plus légers. Les

mêmes hypothèses avancées lors de la comparaison des matrices standard et urbaine peuvent être proposées pour expliquer les comportements des dispositifs face à la matrice bois. La matrice bois comme la matrice urbaine comporte des espèces spécifiques qui sont susceptibles (i) de s'adsorber préférentiellement à la surface du média photocatalytique, (ii) de former plus massivement des sous-produits carbonylés légers.

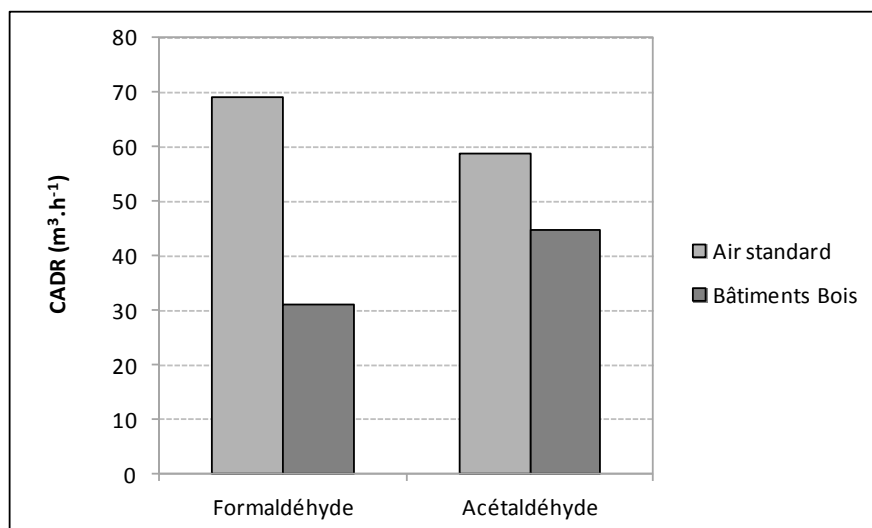


Figure 39 : Comparaison des CADR (m³/h) du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde calculés à l'issue du traitement des matrices standard et urbaine par le système UVGermi dans la pièce expérimentale IRINA

4.6.3. Bilan de l'étude de la matrice bois dans IRINA

L'étude du traitement de la matrice bois au sein de la pièce expérimentale IRINA a permis de confirmer les performances contrastées entre les deux dispositifs retenus pour le projet alors que ceux-ci présentent des spécifications techniques proches. Même si la composition de la matrice bois affecte les CADR et IP du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde lorsque cette matrice est traitée par le système UVGermi, ce dernier se caractérise par les meilleures performances sur l'ensemble des COV de la matrice. Les performances limitées du dispositif AirSûr et l'absence de sous-produit de dégradation en phase gazeuse suggère que ce dispositif ne permet pas un avancement élevé du processus d'oxydation, ce qui pourrait se traduire par des pertes de performances à moyen ou long terme. L'absence de mise en évidence d'aérosols organiques secondaires à partir d' α -pinène dans nos conditions au cours des traitements de la matrice bois est un point important en termes d'innocuité des dispositifs de traitements. Néanmoins, l'étude de la formation potentielle d'AOS devrait être réalisée sur des matrices gazeuses plus réalistes, c'est à dire obtenues à partir de l'émission directe et continue de matériaux à base de bois. Les différences de comportement des systèmes vis-à-vis des matrices de référence justifient à nouveau pleinement l'étude des performances des systèmes sur plusieurs matrices gazeuses spécifiques.

4.7. Bilan de la Tâche 2

Déclins naturels / La mise en œuvre de la pièce expérimentale IRINA par Mines Douai a permis de déterminer les déclins naturels ainsi que les déclins en présence de chacun des deux systèmes de traitement pour les quatre matrices modèles et l'ensemble des COV qu'elles contiennent.

Détermination des CADR et IP / A partir des valeurs de déclin, les CADR (clean air delivery rate), tels que définis par la norme XP B 44 013, ont été calculés pour chaque COV au sein des quatre matrices pour les deux systèmes de traitement. Les CADR, n'intégrant pas le débit de fonctionnement des dispositifs de traitement, l'indice de performance (IP) a été défini dans le cadre du projet ETAPE de manière à permettre des comparaisons fiables entre les dispositifs. Néanmoins, les débits nominaux des systèmes étudiés étant proches, les tendances observées au niveau des CADR restent équivalentes dans le cadre de notre étude à celles observées à partir des calculs d'IP. L'utilisation des IP est particulièrement nécessaire dans le cas où des systèmes caractérisés par des débits très contrastés sont testés au sein d'une pièce de même volume.

Volume de l'enceinte de test / Sur l'ensemble des quatre matrices gazeuses étudiées, les valeurs de CADR et d'IP déterminées lors du traitement des COV par le système UVGermi sont supérieures aux valeurs déterminées en présence du système AirSûr. Pour un même COV au sein d'une même matrice, les écarts de CADR ou d'IP peuvent atteindre un facteur 10 pour certains COV. Cette observation permet de mettre en évidence des performances de traitement des COV primaires très contrastées entre deux systèmes photocatalytiques pourtant affichés avec des spécifications techniques proches. Par ailleurs, les valeurs de CADR déterminées dans les conditions de la norme XP B 44 013 au sein d'une chambre de seulement 1 m³ n'avaient pas permis de discriminer les dispositifs UVGermi et AirSûr. Les résultats obtenus au sein de la pièce expérimentale IRINA mettent donc en évidence la nécessité de réaliser des tests de performance au sein d'une pièce de taille réelle, c'est-à-dire compatible avec des conditions réalistes de mise en œuvre, notamment un rapport réaliste entre le débit de traitement et le volume de l'enceinte.

Influence de la matrice gazeuse / Les quatre matrices gazeuses étudiées contiennent des COV spécifiques de différentes atmosphères, néanmoins, elles présentent aussi des COV communs : le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le toluène. La présence de ces espèces au sein des quatre matrices a permis d'évaluer l'influence de la composition de la matrice gazeuse, c'est-à-dire de la présence d'autres COV, sur le traitement d'un COV spécifique. Les comportements du formaldéhyde et du toluène sont révélateurs de deux types de comportement distincts.

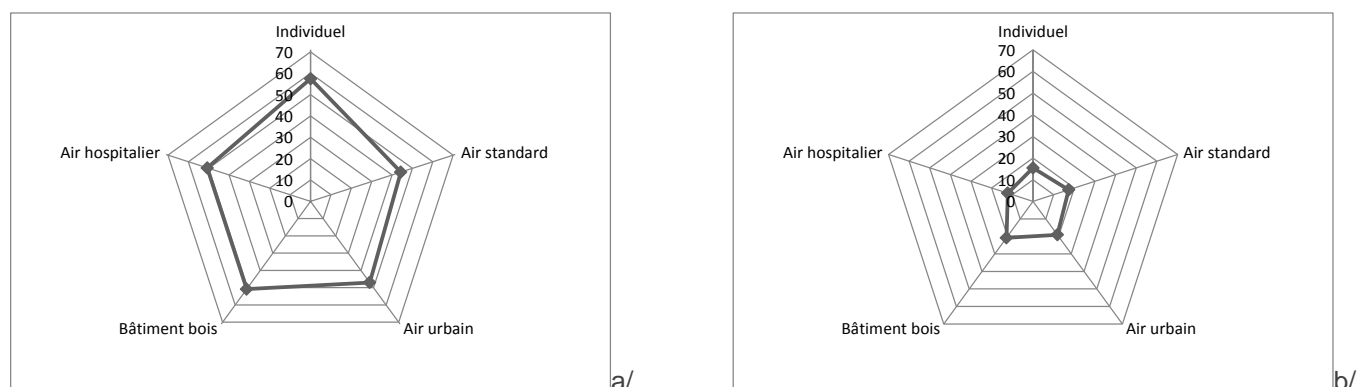


Figure 40 : Comparaisons des valeurs de CADR (m³/h) du toluène lorsque ce COV est traité seul (Individuel) ou au sein de chacune des quatre matrices modèles : a/ par le système UVGermi et b/ par le système AirSûr

La Figure 40 permet d'illustrer les différentes valeurs de CADR, c'est-à-dire de performances de traitement, du toluène lorsque celui-ci est traité seul ou au sein de chacune des matrices. Quelle que soit la matrice au sein de laquelle le toluène est traité, les valeurs de CADR obtenues par les deux systèmes de traitement ne varient pas de plus de 10% pour le système UVGermi et de 20% pour le système AirSûr par rapport au traitement individuel du toluène. Le traitement du toluène est donc peu impacté par la présence des autres COV au sein des différentes matrices. Le formaldéhyde présente en revanche un comportement très différent (Figure 41). Bien que ses valeurs de CADR déterminées au sein de la matrice standard soient très proches de celles observées au cours de son traitement individuel, il apparaît que les CADR du formaldéhyde chutent fortement pour les matrices urbaines, bois et hospitalier.

Un phénomène similaire est observé pour les CADR déterminés en présence du système AirSûr. Ce phénomène est également observé sur les valeurs de CADR de l'acétaldéhyde en présence des deux systèmes de traitement. A l'issue des essais de la tâche 2, deux raisons peuvent être avancées pour expliquer ce comportement : (i) la présence de COV entrant en compétition d'adsorption avec le formaldéhyde et l'acétaldéhyde pour interagir avec le photocatalyseur, (ii) la production de formaldéhyde et d'acétaldéhyde en tant que sous-produits de dégradation des COV plus lourds de la matrice.

Il apparaît donc clairement que les performances de traitement de COV oxygénés légers, qui peuvent fortement affecter la qualité de l'air intérieur, ne peuvent être extrapolées ni de leurs performances de traitement en tant que COV individuels, ni de leur traitement au sein d'une matrice standard simplifiée et unique. La nature et la diversité des COV présentant dans l'atmosphère traitée peuvent directement affecter l'élimination de ces espèces clés en QAI.

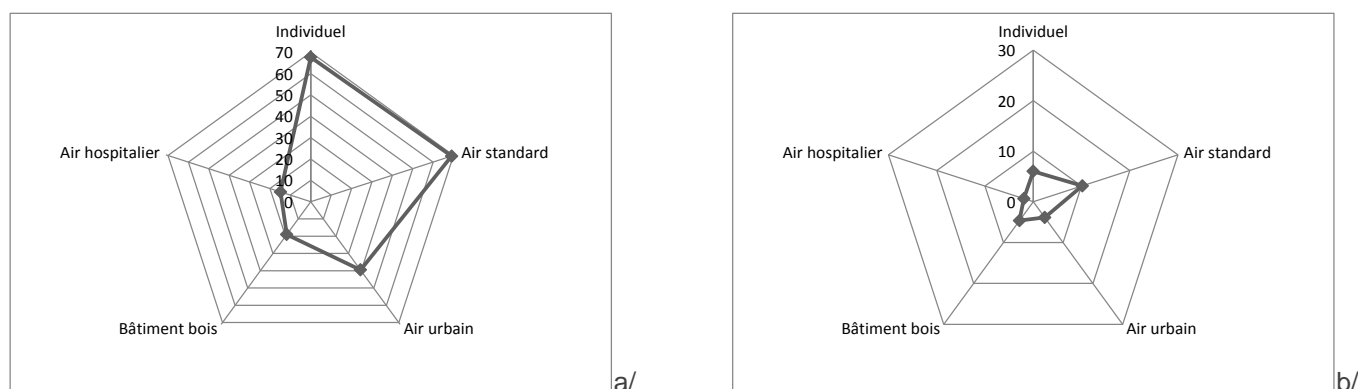


Figure 41 : Comparaisons des valeurs de CADR (m^3/h) du formaldéhyde lorsque ce COV est traité seul (Individuel) ou au sein de chacune des quatre matrices modèles : a/ par le système UVGerme et b/ par le système AirSûr

Choix des COV modèles / L'importance de la nature des COV modèles retenus pour constituer la matrice gazeuse a été particulièrement mise en évidence à travers les essais réalisés sur la matrice air hospitalier. L'absence de traitement de l'halothane par les deux dispositifs souligne l'importance de réaliser des essais de performance en incluant des COV dont la nature chimique est réellement représentative des COV caractéristiques de l'atmosphère à traiter. Ceci est particulièrement vrai lorsque les COV cibles contiennent dans leur structure des hétéroatomes. En aucun cas les capacités de traitement des deux systèmes vis-à-vis des hydrocarbures classiques n'auraient pu permettre de prédire une incapacité des dispositifs à traiter un COV halogéné tel que l'halothane.

Recommandations principales / Les trois recommandations formulées à partir des résultats obtenus à l'issue des tâches 1 et 2 et permettant de faire évoluer de manière positive les textes normatifs actuels sont :

1. Réaliser les essais au sein d'une enceinte dont le volume est compatible de manière réaliste avec le débit effectif de traitement du système testé, typiquement des rapports entre débit de traitement et volume de l'enceinte de 0,5 à 5 h^{-1} .
2. Privilégier les calculs de l'indice de performances aux calculs de CADR afin de permettre des comparaisons fiables entre des systèmes fonctionnant avec des débits effectifs différents et testés au sein d'une même enceinte.
3. Intégrer dans la composition de la matrice gazeuse à la fois des COV de référence, idéalement le toluène et le formaldéhyde, afin de permettre des comparaisons entre différents types de matrice, mais aussi nécessairement des COV spécifiques de l'atmosphère dans laquelle le dispositif testé sera mis en œuvre afin de prendre en compte la spécificité de l'atmosphère traitée.

5. Mise en oeuvre d'un banc expérimental avec boucle de recirculation (Tâche 3 - Mines Nantes)

Cette partie du rapport présente les résultats issus des travaux menés lors de la tâche 3 (sous-tâches 1, 2 et 3) réalisées par Vanessa MAROGA MBOULA de Novembre 2014 à Juillet 2015 et d'Henrietta WHYTE de janvier 2016 à décembre 2016, sous la supervision de Cécile RAILLARD et de Valérie HEQUET. Les travaux ont été réalisés au Département Système Energétiques et Environnement de l'Ecole des Mines de Nantes (nouvellement IMT Atlantique) partie intégrante du laboratoire GEPEA (Génie des Procédés Environnement Agroalimentaire). Sont rappelés ci-après les objectifs spécifiques de la tâche 3 et de la démarche entreprise. Les outils expérimentaux et les résultats obtenus sont donnés et commentés (sous tâches 2 et 3).

5.1. Rappels des objectifs de la tâche 3.1

Le partenaire Mines Nantes propose dans le projet ETAPE d'évaluer les performances des épurateurs retenus dans la première phase de ce travail (Tâche1). Il s'agit en particulier d'évaluer les performances du module photocatalytique, partie intégrante de l'épurateur, dans les conditions de fonctionnement préconisées par le fournisseur. Il s'agit également de proposer des recommandations et des critères de performances en faisant varier les paramètres de fonctionnement (débit d'air traité) et en modifiant la géométrie du module. Le module photocatalytique est testé sur quatre matrices types : (1) air intérieur standard, (2) air intérieur en zone urbaine, (3) air intérieur bâtiment bois et (4) air intérieur milieu hospitalier.

Dans cette phase de l'étude, uniquement la partie comprenant le module photocatalytique des épurateurs est étudiée. A l'issue de la tâche 1, deux épurateurs ont été retenus pour la suite des évaluations. Ces deux épurateurs fonctionnant sur des principes similaires ; même type d'irradiation (UV-C) et même type de géométrie (cylindrique) et mettant en oeuvre le même media photocatalytique, un seul des deux épurateurs suit les différentes étapes de la tâche 3.

L'évaluation du module photocatalytique est réalisée de la façon suivante :

- il s'agit dans un premier temps de démonter l'épurateur et d'intégrer le module photocatalytique au banc expérimental de laboratoire en mode dynamique avec recirculation.
- Puis le module est testé sur les quatre matrices représentant différentes qualités d'air intérieur avec les paramètres de fonctionnement préconisés par le fournisseur. Les performances de dégradation sont données. Les éventuels intermédiaires réactionnels sont recherchés et le taux de minéralisation approché.
- Afin, le module est testé dans des gammes plus étendues de débit d'air traité et avec un changement de géométrie du matériau photocatalytique. De même les performances de dégradation sont données, les intermédiaires réactionnels sont recherchés et le taux de minéralisation approché.

Pour chacune de ces conditions, l'efficacité et l'innocuité du procédé de traitement sont évaluées en termes d'élimination des COV et de formation éventuelle de sous-produits. Les résultats obtenus dans les sous-tâches 2 et 3 sont comparés. Des préconisations sont ensuite dressées en vue d'améliorer l'efficacité du procédé de traitement.

5.2. Conception et instrumentation du banc expérimental avec boucle de recirculation

Un banc photocatalytique de laboratoire conçu et instrumentalisé lors de travaux précédents (Thèse d'Audrey Mauduit et d'Olivier Debono) est utilisé pour réaliser les tests en conditions dynamiques et en recirculation. Le banc expérimental est un réacteur fermé avec recirculation de l'air ce qui permet un passage multiple de l'air traité (multi-passe mode) sur le module photocatalytique. Il est constitué d'une boucle en acier inoxydable dans laquelle l'air et les COV circulent en continu. Il se compose des éléments suivants (Figure 42):

- un ventilateur centrifuge qui met en mouvement l'air à l'intérieur du banc à un débit constant contrôlé par ordinateur. Les débits utilisés varient de $28,8 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ à $70 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.
- un caisson de tranquillisation dans lequel sont disposés plusieurs points de piquage,
- une partie pouvant accueillir les modules photocatalytiques intégrant le matériau photoactif et les lampes UV.
- plusieurs sondes : un hygromètre pour les mesures de température et d'humidité relative, un diaphragme en aval du caisson pour la mesure du débit, des prises de pression de part et d'autre du média pour le suivi des pertes de charges à la traversée du média.

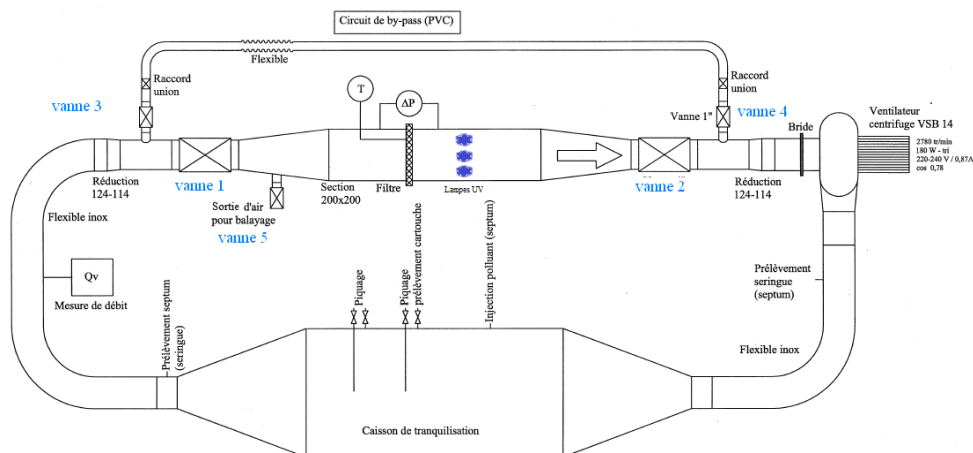


Figure 42 : Schéma du banc expérimental photocatalytique avec boucle de recirculation

Ce banc a été modifié et équipé de façon à répondre aux besoins spécifiques de l'étude. Il s'agit notamment :

- de la mise au point des dispositifs de générations des matrices gazeuses pour alimenter le banc expérimental,
- de la mise au point des méthodes d'analyse pour réaliser le suivi des COV initiaux et des intermédiaires,
- d'adapter un analyseur pour le suivi du CO₂ au cours des dégradations photocatalytiques.

5.3. Génération des matrices gazeuses

Mélange 1 (Air Products)	
Composé du mélange	Concentration (ppm)
Acétaldéhyde	28
Acétone	20
Toluène	13
Heptane	12

Mélange 2 (Air Products)	
Composé du mélange	Concentration (ppm)
Acétaldéhyde	28
1,3-butadiène	44
Toluène	16
Benzène	26
Décane	17

Mélange 3 (Air Products)	
Composé du mélange	Concentration (ppm)
Acétaldéhyde	112
Halothane	50
Toluène	80
Isopropanol	26

Mélange 4 (Air Products)	
Composé du mélange	Concentration (ppm)
Acétaldéhyde	28
Acétone	20
Toluène	13
α -pinène	36

Mélange 5 (Air Liquide)	
Composé du mélange	Concentration (ppm)
Formaldéhyde	30

Tableau 15 : Composition des bouteilles commerciales certifiées et concentration pour chaque polluant

Des bouteilles commerciales certifiées de mélange sont utilisées pour obtenir les matrices gazeuses souhaitées. Les bouteilles commerciales utilisées sont présentées ci-dessous (Tableau 15). La génération des matrices gazeuses est réalisée par dilution du mélange de COV de départ par de l'air zéro. Pour obtenir de l'air zéro (sans COV), l'air comprimé et séché du réseau est traité par un générateur d'air zéro Claind 2020. Cet air est également traité avec un système PSA (NDC-300, de F-DGS) afin d'en éliminer le CO₂. L'air zéro est humidifié en faisant barboter une partie du flux d'air humidifié et non humidifié à l'aide des débitmètres massiques. Pour atteindre les niveaux de concentrations désirées, les bouteilles de mélanges 1 à 4 et la bouteille de formaldéhyde sont mises en parallèle du système de génération d'air zéro (Figure 43). L'injection des mélanges gazeux se fait au niveau de la chambre de tranquillisation tel que schématisé Figure 44.

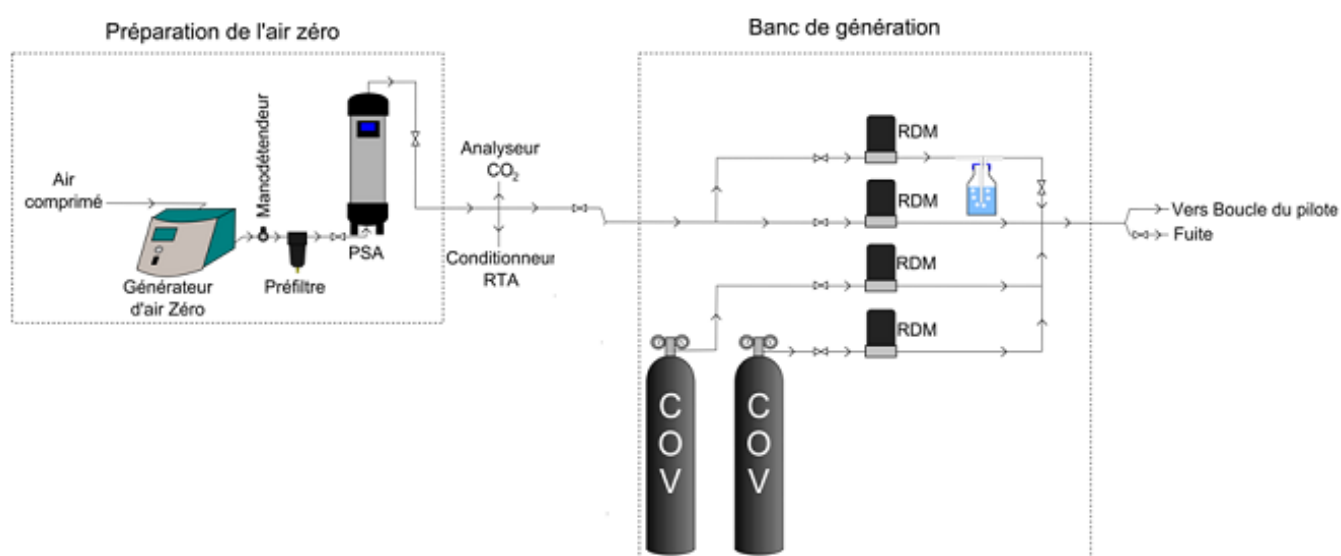


Figure 43 : Banc de génération d'air à humidité contrôlée et concentrations et teneurs en COV contrôlées

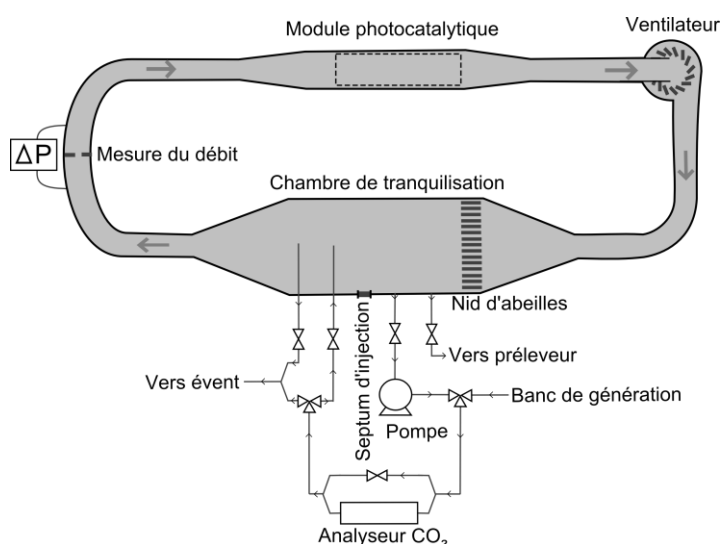


Figure 44 : Schéma de principe du banc expérimental photocatalytique avec boucle de recirculation et équipement associé pour la génération d'air contrôlé et pour le suivi analytique

5.4. Analyse des composés constituant la matrice gazeuse et suivi du CO₂

Pour l'analyse et le suivi des composés lors des réactions photocatalytiques, les prélèvements se font au niveau de la chambre de tranquillisation, (Figure 44) quatre éléments principaux ont été utilisés : (i) un préleveur ACROSS (Automatic Clean Room Sampling System) qui permet le prélèvement d'échantillons sur cartouches d'adsorbant, (ii) un chromatographe en phase gazeuse (GC) Perkin Elmer équipé d'un thermo-désorbeur (TD) et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et un spectromètre de masse (MS), (iii) un chromatographe en phase liquide à haute performance (HPLC) Waters avec détecteur UV, (iv) un spectromètre infrarouge Ecotech pour la mesure du CO₂.

5.4.1. Présentation du préleveur et des cartouches d'adsorbant

Le préleveur ACROSS a été fourni par TERA Environnement. Il permet de prélever de l'air du réacteur, de piéger et concentrer les COV sur des cartouches d'adsorbant. Le préleveur est équipé de quatre rampes de prélèvement (A, B, C et D) de six voies chacune. Les voies des rampes C et D peuvent être refroidies jusqu'à -15°C par le biais d'un système pelletier. Deux types de cartouche sont utilisés lors des prélèvements : (i) des cartouches Carbopack B. Ces cartouches ont été fournies par l'entreprise Perkin Elmer. Elles sont nettoyées et régénérées entre chaque prélèvement par chauffage à 280 °C sous flux d'air dans un régénérateur thermique d'adsorbants (RTA) fourni également par Téra Environnement. Les cartouches Carbopack B sont utilisées pour l'analyse par GC. Sur ses cartouches, le prélèvement est effectué par piégeage à 15°C ; (ii) des cartouches Waters de gel de silice imprégnées de DNPH. Ces cartouches servent à prélever les composés carbonylés. Elles sont utilisées pour le suivi du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde.

5.4.2. Principe général de fonctionnement du TD/GC/FID/MS

Le système TD/GC/FID/MS est utilisé pour mesurer les concentrations des composés de départ (composés des matrices gazeuses) et les concentrations des éventuels intermédiaires réactionnels formés au cours des dégradations photocatalytiques. Après préconcentration sur les cartouches d'adsorbant, les composés sont désorbés à l'aide d'un thermodésorbeur (Turbomatrix TD, Perkin Elmer) par chauffage à 250°C. Les COV sont ensuite entraînés par de l'hélium vers un piège avec un débit de 20 mL.min⁻¹. Ce piège est refroidi à -30 °C et contient trois lits d'adsorbant : Carbopack C 80/100 (22,6 mg), Carbopack B 60/80 (34 mg) et Carbopack X 60/80 (20,6 mg). En passant à travers ce piège, les COVs sont refocalisés sur les lits d'adsorbant. Ils sont ensuite désorbés du piège par un flash de température à 250°C et par entraînement par un courant d'hélium. Ils sont ainsi conduits dans une ligne de transfert chauffée à 200°C et aboutissant à la colonne chromatographique. La colonne utilisée est une colonne Rxi-624Sil MS fabriquée par la société Restek. Après élution dans la colonne, le flux est divisé en deux parties égales par un diviseur de flux. La moitié du flux arrive au détecteur à ionisation de flamme (FID) et l'autre moitié au spectromètre de masse (MS). Le FID permet de quantifier les composés et le spectromètre de masse de les identifier.

5.4.3. Paramètres de prélèvement et d'analyse par TD/GC/FID/MS

Une méthode d'analyse a été développée dans l'optique de détecter et de quantifier le plus grand nombre de sous-produits présents dans la phase gazeuse. Pour ce faire, un mélange étalon de 29 COVs, fourni par l'entreprise Praxair, a été utilisé. Ce mélange a tout d'abord été utilisé pour déterminer les paramètres de prélèvement et pour optimiser la séparation chromatographique. Plusieurs gradients ont été testés afin de diminuer le nombre de co-élution. Le gradient présenté ci-dessous a donné les meilleurs résultats. Il a donc été retenu pour l'étude. Un résumé des paramètres du système analytique TD/GC/FID/MS est présenté Tableau 16.

5.4.4. Etalonnage des composés initiaux et intermédiaires réactionnels par TD/GC/FID/MS

Les expériences de dégradation étant effectuées sous air humide, les courbes d'étalonnage sont alors obtenues par dilution des mélanges étalons avec de l'air humide. Ceci est effectué en utilisant le banc de génération présenté sur la Figure 43. L'étalonnage des composés initiaux est effectué par dilution des mélanges 1 à 4 commandés chez Air Products. Pour les intermédiaires réactionnels, l'identification et l'étalonnage est effectué en utilisant la bouteille contenant 29 COVs de chez Praxair. Les courbes d'étalonnage ont été réalisées à plusieurs reprises tout au long de cette étude et par les différents manipulateurs. Les temps de rétention des composés ainsi que leurs limites de détection sont donnés dans les Tableau 17 et Tableau 18. Ces résultats sont issus des étalonnages réalisés par Vanessa MAROGA. Les limites de détections ont été obtenues en multipliant le signal du blanc par trois. Il est à remarqué que les coefficients de réponse pour un même composé diffèrent en fonction du mélange initial (1, 2, 3 ou 4).

Les essais ont été répétés et le constat a été le même. Une des explications possibles serait l'effet de mélange lui-même sur les cartouches d'adsorbant. Une autre serait la justesse sur les préparations des bouteilles de mélange qui serait plus élevée que ce qui est effectivement indiqué par les fournisseurs. Dans le mélange de 29 COVs (bouteille Paxair), le formiate d'éthyle n'a pas pu être différencié de l'isopropanol. Tous les composés n'ont pas été détectés ou identifiés. Par exemple le méthanol, le butanal, le 2-butanone n'ont pas été identifiés avec la méthode analytique présentée. Les courbes d'étalonnage les plus récentes et réalisées par Henrietta WHYTE ont été obtenues en préparant les différentes concentrations par dilution des bouteilles de mélange par le banc de génération et les prélèvements ont été effectués au niveau du caisson de tranquillisation du banc expérimental.

Prélèvement	
Cartouche d'adsorbant	Carbopack B
Température (°C)	15 °C
Volume (mL)	500
Débit (mL/min)	200
Transfert sur le 2^{ème} piège	
Durée de purge de la cartouche (min)	3
Débit (mL/min)	20
Température de fin (°C)	250
Température du 2 ^{ème} piège	-30
Durée de maintien de la température (min)	10
Injection	
Mode	Splitless
Vitesse de montée en température (°C/s)	40
Température de fin (°C)	250
GC	
Mode	Pression constante
Pression (bar)	20
Débit de colonne à T ambiante (mL/min)	3
Logiciels	Turbomass (GC/MS/FID) et Turbomatrix (TD)
Détecteurs	FID/MS
Colonne	
Nom	Rxi-624Sil MS
Nature	Film de 6% cyanopropylephényle/94%diméthyle polysiloxane
Longueur (m)	60
Diamètre (µm)	350
Epaisseur de film (µm)	1,8
Détecteur FID	
Température (°C)	250
Carburant	H ₂
Débit (mL/min)	45
Comburant	Air
Débit (mL/min)	450
Durée de cycle	
Refroidissement (min)	10
Transfert (min)	10
Analyse (min)	30

Tableau 16 : Paramètres du système analytique TD/GC/FID/MS

5.4.5. Analyse des composés carbonylés par la méthode HPLC/DNPH

Une analyse par chromatographie liquide haute performance est utilisée pour le suivi des composés carbonylés. Les composés adsorbés sur les cartouches DNPH sont élués par 2 mL d'acétonitrile puis introduits par injection dans la boucle d'injection de l'HPLC. Après injection, l'échantillon est entraîné avec un débit de 1,2 mL.min⁻¹ par une phase mobile constituée d'un mélange d'acétonitrile, d'eau ultra pure et d'acide formique 0,2% dans une colonne Waters XBridgePhényle de 4,6 mm de diamètre et de 100 mm de longueur. Le détecteur UV est un détecteur Waters 486 Tunable Absorbance Detector. Il est utilisé à une longueur d'onde de 254 nm. Le gradient utilisé pour la séparation des composés présents dans le mélange est donné et représenté respectivement dans le Tableau 20 et Figure 45. Les

limites de détection ont été obtenues en multipliant le signal du blanc par trois. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 21. De même que pour les analyses en TD/GC/FID/MS les étalonnages ont été réalisés plusieurs fois tout au long de cette étude. Ils ont été obtenus en préparant les mélanges gazeux dans le banc expérimental à partir des bouteilles étalon et par prélèvement au niveau du caisson de tranquillisation.

	t_R (min)	k (u.a.ppb ⁻¹)	LD (ppb)
Acétaldéhyde	10,7	83	56
Acétone	15,4	3270	6
Toluène	22,0	10329	12
Heptane	20,0	24330	2
1,3-butadiène	10,0	18948	2
Benzène	19,8	14657	2
Décane	24,9	-	-
Halothane	17,8	8352	1
Isopropanol	15,8	25332	1
Pinène	24,4	329	99

Tableau 17 : Etalonnage par TD/GC/FID/MS des COVs des mélanges 1 à 4

	k (u.a.ppb ⁻¹)				
	Mélange 1	Mélange 2	Mélange 3	Mélange 4	Mélange 29 COVs
Acétaldéhyde	229 (0-350 ppb)	-	-	83 (0-700 ppb)	-
Acétone	6900 (0-250 ppb)	-	-	3270 (0-500 ppb)	8682 (0-150 ppb)
Toluène	27960 (0-163 ppb)	13954 (0-260 ppb)	8352 (0-570 ppb)	10329 (0-350 ppb)	40808 (0-150 ppb)
Benzène	-	14657 (0-140 ppb)	-	-	31630 (0-150 ppb)

Tableau 18 : Comparaison des courbes d'étalonnage d'un composé présent dans plusieurs mélanges

	t_R (min)	k (u.a.ppb ⁻¹)	LD (ppb)
Acétaldéhyde	10,7	-	-
Formiate de méthyle	11,6	317	8
Chloroéthane	12	-	-
Ethanol	14,2	1767	0,5
Ether	14,5	14975	0,06
Propanal	15,1	2113	2
Acétone	15,3	8682	0,6
Acétate de méthyle	16,2	6611	0,2
Dichlorométhane	16,46	3113	0,25
Butanal	ND	-	-
2 butanone	ND	-	-
Acétate d'éthyle	18,59	23695	0,2
Trichlorométhane	19,07	5732	0,9
Tetrachlorométhane	19,6	4400	0,9
Benzène	19,8	31630	0,28
Trichloréthylène	20,6	5952	0,7
Pentanal	20,8	4611	4
Toluène	22,0	40808	1
Hexanal	22,6	10809	0,8
Chlorobenzène	23,5	25302	0,09
Heptanal	24,2	6251	4
Décane	24,9	4674	7
Benzaldéhyde	25,6	8867	2
Octanal	ND	-	-

Tableau 19 : Etalonnage par TD/GC/FID/MS des intermédiaires réactionnels (ND : non détecté)

Temps de l'analyse (s)	Eau (%)	Acétonitrile (%)	Acide formique (%)
0	40	50	10
160	40	50	10
400	0	90	10
440	40	50	10
660	40	50	10

Tableau 20 : Conditions analytique pour le suivi HPLC/UV

	t_R (min)	k (u.a.mL. μg^{-1})	R^2	LD (ppb)
Formaldéhyde	3,1	410589	0,9997	1
Acétaldéhyde	3,9	241306	0,9856	1

Tableau 21 : Données de l'étalonnage par HPLC/UV du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde

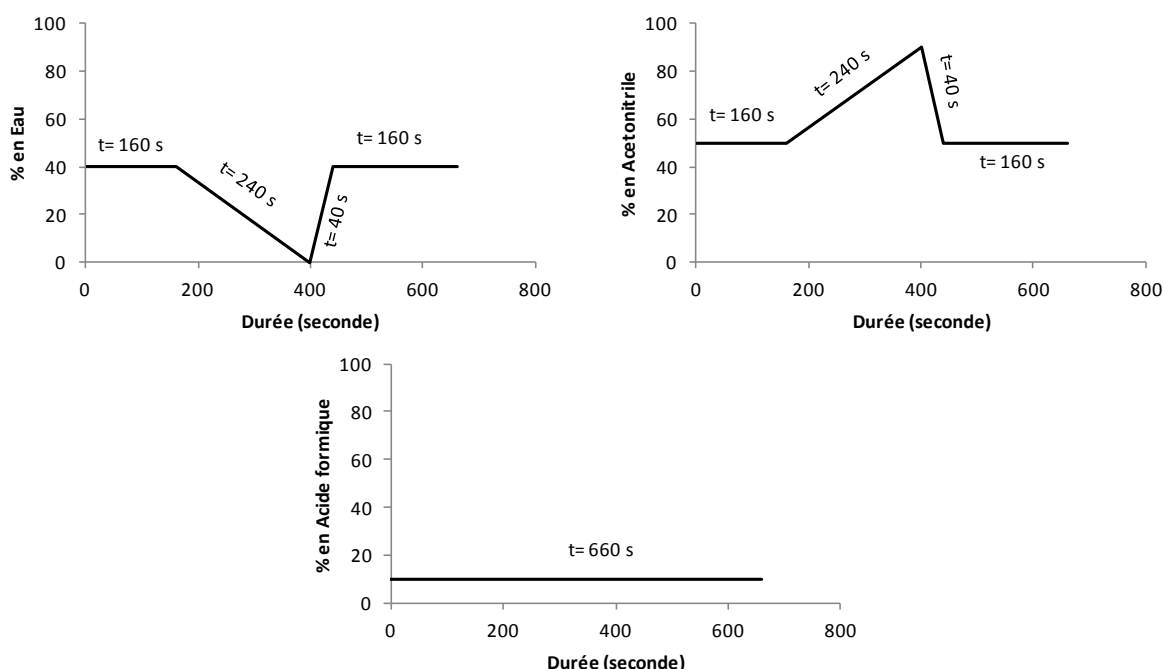


Figure 45 : Gradient d'élution utilisé lors de l'analyse par HPLC-UV

5.4.6. Analyse de CO₂

Au cours des dégradations, le CO₂ produit est mesuré par l'Ecotech EC9820T. Cet appareil est un spectromètre infrarouge qui mesure spécifiquement le CO₂. La source est une résistance chauffant qui émet un rayonnement infrarouge à large spectre. Le faisceau traverse une cellule à gaz où le CO₂ analysé absorbe une partie du rayonnement. La cellule est d'une longueur optique de cinq mètres grâce à des miroirs dans la cellule qui font que le faisceau traverse plusieurs fois le gaz. En sortie de la cellule, le faisceau traverse un filtre optique. Sa bande passante est centrée sur 4,5 μm , soit 2200 cm^{-1} . Un détecteur au sélénure de plomb refroidi à 20 °C permet de convertir l'intensité du faisceau en signal électrique. Une roue de corrélation est placée entre la source et la cellule. Dans celle-ci, le faisceau traverse alternativement une chambre contenant du CO₂ et une autre contenant du diazote. La soustraction des signaux correspondant à la traversée des deux chambres permet de s'affranchir de l'absorption du rayonnement infrarouge par d'autres molécules que le CO₂. Il a été vérifié que l'eau et les COV utilisés n'ont pas d'influence sur la mesure. Il est étalonné en utilisant le banc de dilution et une bouteille à 20% de CO₂ dans du diazote. La limite de détection est de l'ordre de 10 ppb selon les indications du fournisseur.

5.5. Bilan de la tache 3.1

- Un banc expérimental de laboratoire en mode continu avec boucle de recirculation a été adapté et instrumenté pour la réalisation de l'étude,
- La génération de matrices gazeuses préalablement définies comme air intérieur (1) standard, (2) urbain, (3) bâtiment bois, et (4) hospitalier a été réalisée,
- Des méthodes spécifiques d'analyse ont été adaptées pour le suivi des composés initiaux présents dans les matrices ainsi que les éventuels intermédiaires réactionnels,
- Le suivi de la formation du CO₂ est rendu possible par la génération de matrice gazeuse dont le CO₂ atmosphérique est enlevé et par la mesure du CO₂ formé lors de la dégradation.

6. Evaluation des performances des épurateurs autonomes (Tâche 3 - Mines Nantes)

6.1. Rappels des objectifs des tâches 3.2 et 3.3

Dans cette sous-tâche, il s'agit de tester l'efficacité de la partie photocatalytique (média photocatalytique et lampes) des systèmes de traitement choisis à l'issue de la tâche 1 dans les conditions préconisées par les fournisseurs. L'épurateur UV-Germi a été retenu pour ce test. Le module photocatalytique est intégré dans la partie réacteur du banc expérimental. L'efficacité du procédé de traitement est évaluée sur les quatre matrices définies dans le cadre du projet ETAPE. Ensuite, relativement à la tâche 3.3, le module photocatalytique est étudié dans des gammes plus larges de fonctionnement. En particulier des variations des vitesses débitantes à l'entrée du module photocatalytique sont étudiées. Il s'agit de vérifier leur efficacité dans des gammes étendues de fonctionnement voire de donner des préconisations et limites de fonctionnement.

Une première partie décrit l'épurateur photocatalytique retenu pour cette phase ainsi que son intégration dans le banc expérimental de laboratoire. Des tests d'étanchéité permettent de valider l'intégration du module. Ensuite les résultats de performance d'épuration sont donnés en fonction des quatre matrices. Dans une deuxième phase le module est testé dans des conditions particulières de fonctionnement avec la variation du débit d'air traité. Et finalement des tests complémentaires permettent de donner des préconisations concernant les géométries du module photocatalytique et en particulier le matériau photoactif. Des conclusions et préconisations sont tirées des résultats.

6.2. Choix de l'épurateur retenu pour l'évaluation du module photocatalytique

A l'issue de la tâche 1, deux épurateurs ont été identifiés pour la suite des essais en tâche 2 et en tâche 3 : les épurateurs UVGermi et AirSûr. Ces épurateurs sont retenus pour la suite des essais. Cependant concernant la tâche 3, il s'agit d'évaluer l'efficacité et l'innocuité du module photocatalytique. Dans cette phase de l'étude, uniquement la partie comprenant le module photocatalytique des épurateurs est étudiée. Or les deux épurateurs retenus fonctionnent sur des principes similaires ; même type d'irradiation (UV-C) et même type de géométrie (cylindrique) et ils mettent en œuvre le même média photocatalytique. Aussi il n'a pas semblé pertinent d'étudier ces deux modules vu leurs conceptions similaires. En effet aucun élément discriminant ne vient vraiment les distinguer à cette échelle d'étude. En contrepartie, il a été envisagé d'étudier plus en détail l'influence de la géométrie de l'épurateur et du média photocatalytique mise en œuvre dans cet épurateur. Il s'agit notamment de comparer l'efficacité du module cylindrique avec une géométrie plus simple (géométrie plane) qui est également rencontrée dans les systèmes de traitement de l'air autonome.

6.3. Intégration du module photocatalytique dans le banc expérimental

6.3.1. Modification du banc

L'épurateur UVGermi retenu présente une géométrie cylindrique. Le média à base de dioxyde de titane est maintenu sur une grille cylindrique en métal (diamètre 25 cm). Ce média fait environ 80 cm de longueur et 10-15 mm d'épaisseur soit une surface de contact de $0,63 \text{ m}^2$. La lampe germicide de longueur 77,5 cm est positionnée au centre de la grille cylindrique. Dans l'épurateur, l'air ambiant est aspiré à travers un filtre micrométrique qui retient les aérosols. L'air passe ensuite au travers du média fibreux supportant le dioxyde de titane (Figure 46).



Figure 46 : Photographies de l'épurateur et des différentes parties composant l'épurateur

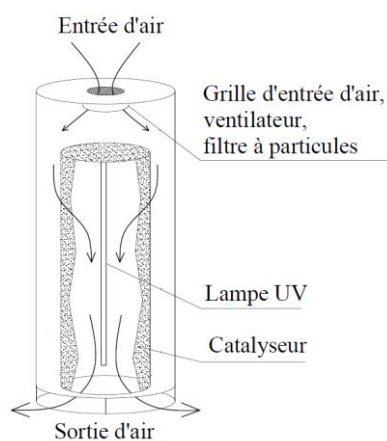


Figure 47 : Principe de fonctionnement de l'épurateur UV Germi

Le média, maintenu sur la grille, ainsi que la lampe ont été récupérés et placés dans la partie réacteur du banc expérimental. Ces derniers sont positionnés de façon à conserver le même fonctionnement que l'épurateur Germi R75. Ainsi, le média est placé dans le sens de l'écoulement de l'air et la lampe est placée au centre du média. Un ventilateur centrifuge est utilisé pour forcer l'écoulement dans le réacteur et le débit est imposé par un asservissement (Figure 48, Figure 49).

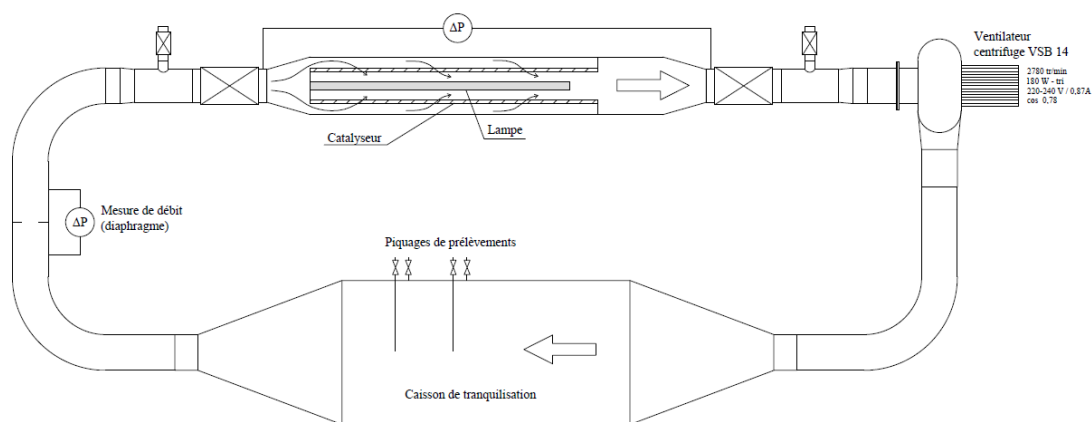


Figure 48 : Schéma de la boucle dynamique avec le module photocatalytique de l'épurateur intégré dans la partie réacteur



Figure 49 : Photographie de la boucle dynamique avec le module photocatalytique de l'épurateur intégré dans la partie réacteur

Selon le mode d'emploi du fournisseur, il est indiqué que l'épurateur Germe R75 fonctionne à un débit inférieur à $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Afin de conserver le débit de fonctionnement de l'épurateur dans la boucle dynamique, le débit d'air de fonctionnement de l'épurateur a été déterminé. Pour cela, un tube cylindrique de diamètre 12 cm a été placé à l'entrée du ventilateur. La vitesse de l'air en quatre points du diamètre du tube a été mesurée en utilisant un fil chaud (Figure 50). Les mesures ont été effectuées à 24 ; 34 ; 44 et 54 mm. Ces points de mesure sont indiqués par des points noirs sur la Figure 51. Quatre zones de surface ont été ainsi définies. Le débit d'air a été obtenu en faisant la somme des surfaces multipliées respectivement par les vitesses mesurées dans ces surfaces. Par cette méthode, le débit a été estimé à environ $28 \text{ m}^3/\text{h}$. Pour comparer cette valeur à celle du débit du fournisseur, les fournisseurs ont été contactés. Ces derniers ont indiqué un débit fonctionnement pour l'épurateur de $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Ainsi, les essais avec le média de l'épurateur Germe 75 seront réalisés respectivement avec des débits de $28 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, 50 et $70 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

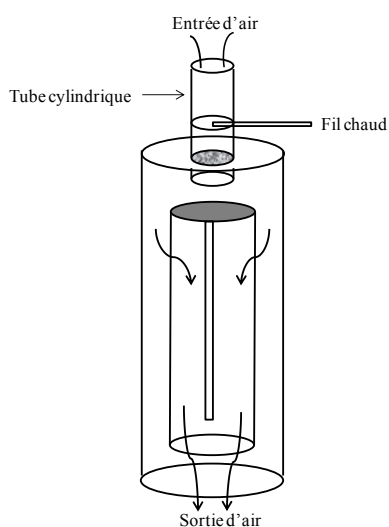
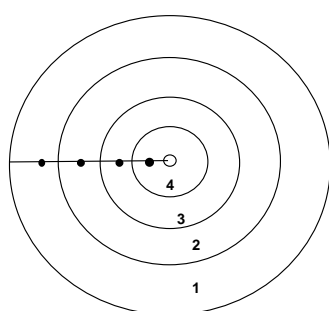


Figure 50 : Mesure de la vitesse de l'air à l'entrée de l'épurateur



$$V_1 = 0,89 \text{ m/s et } S_1 = 82,86 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$V_2 = 0,235 \text{ m/s et } S_2 = 16,34 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$V_3 = 0,07 \text{ m/s et } S_3 = 10,04 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$V_4 = 0,175 \text{ ms et } S_4 = 3,77 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

Figure 51 : Points de mesure de la vitesse de l'air

6.3.2. Test d'étanchéité

Une étape préliminaire est nécessaire à la validation de l'intégration du module photocatalytique de l'épurateur dans le banc expérimental de laboratoire. Cette étape consiste en la génération d'air pollué dans le banc la mesure des polluants gazeux. Il s'agit de quantifier l'éventuel déclin des concentrations avec le temps qui qualifierait les fuites vers l'extérieur du banc d'essais. La génération de l'atmosphère polluée ainsi que l'étanchéité du système ont été évalués en suivant la concentration des COVs des mélanges gazeux dans le pilote pendant 18 heures (Figure 52 et Figure 53). Les COVs initiaux (mélanges 1 à 5) ont été introduits dans le réacteur en utilisant le banc de génération. Au bout de 18 heures d'homogénéisation dans le pilote, la concentration initiale mesurée a très peu varié (moins de 10 % dans certains cas). Les tests de dégradation sont réalisés pour une durée de 2 heures. Ainsi nous pouvons conclure que le système est étanche pour la durée des analyses et que les essais peuvent être réalisés sans risque que les concentrations mesurées soient faussées par une fuite des composés.

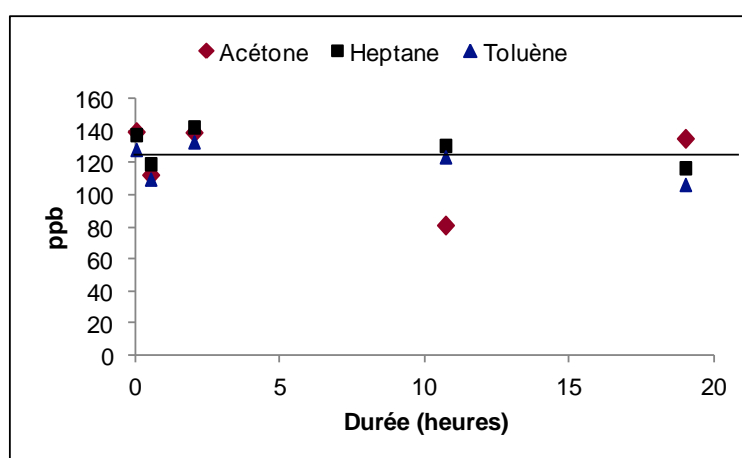


Figure 52 : Suivi de la concentration en acétone, heptane et toluène lors de l'homogénéisation du pilote ; étanchéité du système, NB : acétone (losange rouge foncé), heptane (carré noir), toluène (triangle bleu foncé)

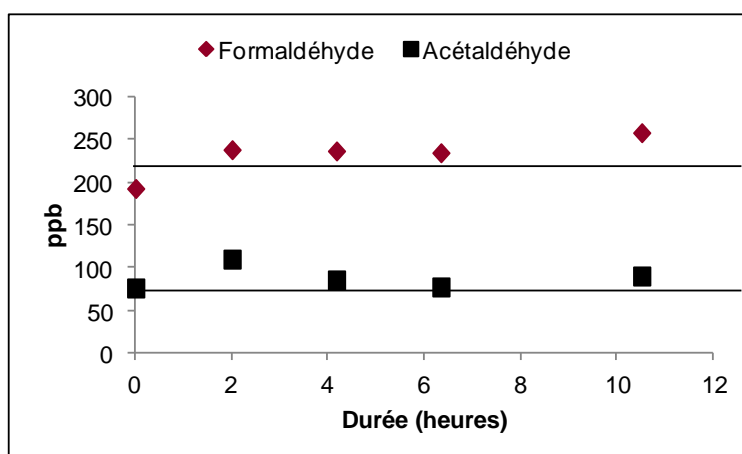


Figure 53 : Suivi de la concentration en acétaldéhyde et en formaldéhyde lors de l'homogénéisation du pilote ; étanchéité du système NB : formaldéhyde (losange rouge foncé), acétaldéhyde (carré noir)

L'étanchéité du système a également été évaluée en suivant la quantité de CO_2 qui entre dans le réacteur. La Figure 54 présente la quantité de CO_2 qui entre dans le pilote. La vitesse d'entrée du CO_2 dans le pilote a été estimée à 87 ppb/min. Cette valeur reste comparable à celle mesurée lors des précédentes études c'est-à-dire avant les modifications réalisées pour intégrer le module photocatalytiques de l'épurateur Germin R75. Pour les essais de dégradation, le CO_2 entrant sera retranché du CO_2 mesuré afin d'estimer le CO_2 provenant de la minéralisation des composés.

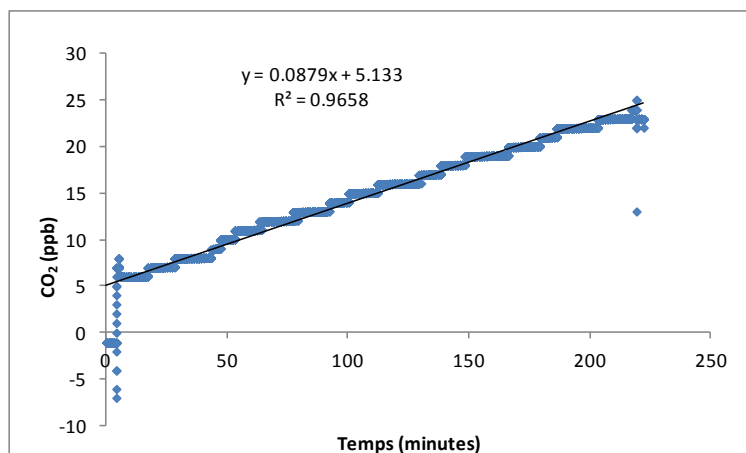


Figure 54 : Suivi de la diffusion du CO₂ entrant dans le banc expérimental de laboratoire avec boucle de recirculation

6.4. Performances du module photocatalytique dans les conditions standard de fonctionnement

Le module photocatalytique ayant été intégré dans le banc expérimental, les conditions de débit et d'irradiation ont été fixées pour respecter les préconisations de fonctionnement du constructeur. Le débit de $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ est réglé au niveau du ventilateur de la boucle. L'irradiation délivrée par l'appareil initial est conservée car la lampe de l'épurateur est intégrée dans la boucle dans les mêmes conditions géométriques par rapport au média photocatalytique. Avant les tests de dégradation, le pilote est préalablement nettoyé par un balayage d'air zéro à 50% d'humidité relative avec la lampe UVC allumée pendant 8 heures. Le pilote est ensuite rempli des composés à dégrader à partir des bouteilles de gaz et dilué avec de l'air zéro à 50% d'humidité relative. Les débits de gaz et d'air sont fixés de façon à atteindre les concentrations initiales voulues. Le temps de remplissage du pilote est de 28 heures. Un délai d'au minimum 7 heures est respecté avant le démarrage des tests de dégradation pour assurer l'homogénéisation des polluants dans le pilote.

6.4.1. Matrice « air intérieur standard »

COV	Concentration (ppb)
Acétaldéhyde	97
Acétone	120
Formaldéhyde	232
Heptane	127
Toluène	120

Tableau 22 : Liste des COV injectés dans le banc expérimental et concentrations initiales pour le premier test de dégradation de la matrice « air intérieur standard »

COV	Concentration (ppb)
Acétaldéhyde	578
Acétone	1011
Formaldéhyde	466
Heptane	584
Toluène	624

Tableau 23 : Liste des COV injectés dans la boucle dynamique et concentrations initiales pour les tests de dégradation de la matrice « air intérieur standard »

Un premier test de dégradation a été réalisé avec les concentrations initiales présentées dans le Tableau 22. Au cours de ce test, les composés initiaux sont détectés dans le bruit de fond au bout de 8 minutes. La rapidité de la dégradation ne permet pas de tracer des courbes de dégradation et de calculer des constantes cinétiques qui permettent de comparer les résultats entre eux. Il a donc été décidé d'augmenter les concentrations de départ. Les nouvelles concentrations testées sont indiquées dans le Tableau 23.

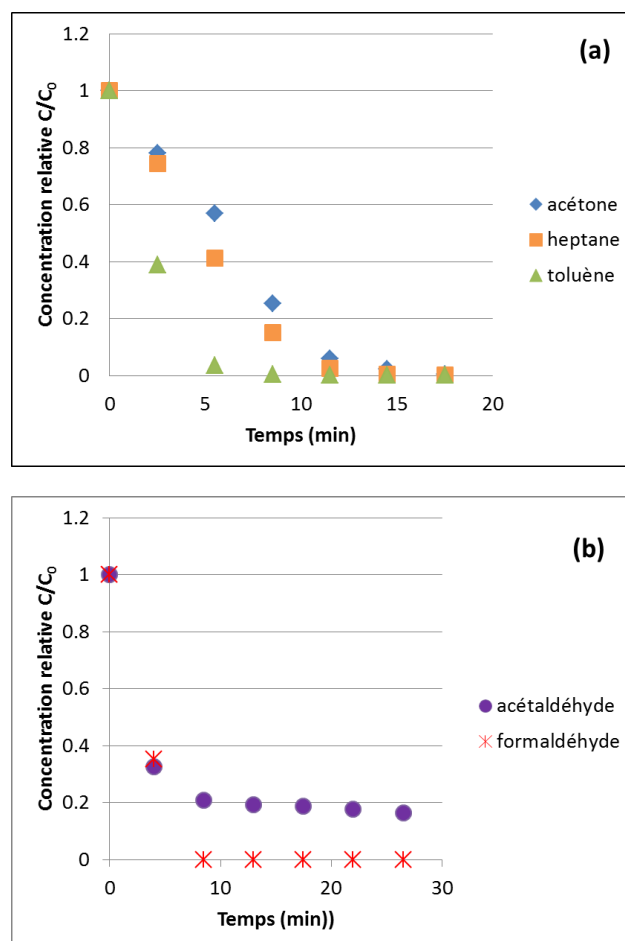


Figure 55 : Cinétiques de dégradation des composés initiaux de la matrice « air intérieur standard »

La Figure 55 présente les cinétiques de dégradation des cinq composés initiaux de la matrice « air intérieur standard ». On constate que malgré l'augmentation des concentrations initiales, les cinétiques de dégradation des composés initiaux restent rapides. Le toluène est entièrement dégradé au bout de 7 minutes environ. Le formaldéhyde est totalement éliminé du mélange gazeux au bout de 9 minutes. L'heptane et l'acétone disparaissent complètement du mélange gazeux au bout de 15 minutes. Seul l'acétaldéhyde reste présent dans la phase gazeuse après 26 minutes de test avec une concentration qui continue de décroître mais plus lentement. Le toluène est ainsi le composé le plus rapidement dégradé de la matrice « air intérieur standard ». Les courbes de dégradation de l'acétone, de l'heptane et du toluène peuvent être modélisées par une cinétique d'ordre 0 (décroissance linéaire de la concentration avec le temps). Les constantes cinétiques sont de $59,6 \text{ ppb}\cdot\text{min}^{-1}$, $84,1 \text{ ppb}\cdot\text{min}^{-1}$ et $116,7 \text{ ppb}\cdot\text{min}^{-1}$ pour l'heptane, l'acétone et le toluène respectivement. Le comportement de l'acétaldéhyde s'explique par le fait que ce composé est également produit lors de la dégradation des autres composés initiaux de la matrice gazeuse, excepté le formaldéhyde. L'acétaldéhyde est à la fois un composé initial et un produit intermédiaire de réaction. Aucun autre composé intermédiaire n'a été détecté dans la phase gazeuse au cours de la dégradation dans les conditions d'analyse mises en œuvre.

La formation de CO_2 au cours du test a été suivie. L'évolution de sa concentration en phase gazeuse est un indicateur du taux de minéralisation du mélange (Figure 56). La quantité mesurée de CO_2 formé au cours de la dégradation atteint

16 ppm. Cette valeur est au-dessus de la quantité théorique maximale de CO₂ formé en cas de dégradation complète des 5 composés initiaux de la matrice « air intérieur standard », qui est de 13 ppm. Les 3 ppm d'écart peuvent être dues à une erreur sur la concentration initiale mesurée des composés initiaux ainsi qu'à une légère déviation de l'analyseur de CO₂. On peut supposer qu'au bout de 60 minutes, le taux de minéralisation est proche de 100%.

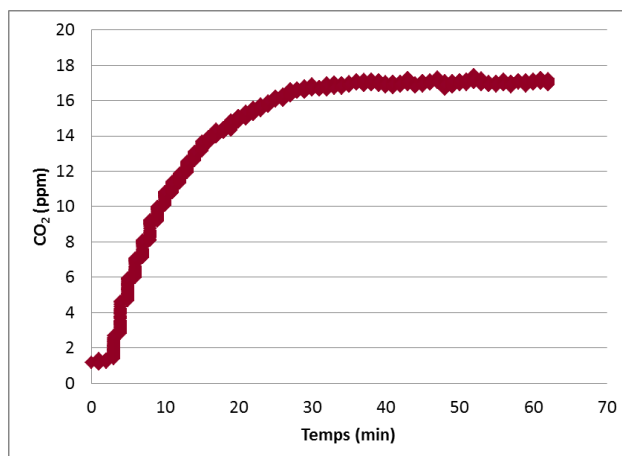


Figure 56 : Evolution de la concentration en CO₂ en phase gazeuse lors de la dégradation de la matrice « Air intérieur standard »

6.4.2. Matrice « air intérieur urbain »

COV	Concentration (ppb)
Acétaldéhyde	1612
Benzène	952
1,3-butadiène	2605
Formaldéhyde	1675
Décane	1097
Toluène	1536

Tableau 24 : Liste des COV injectés dans la boucle dynamique et concentrations initiales pour les tests de dégradation de la matrice « air intérieur urbain »

La dégradation d'une deuxième matrice représentant les polluants communément détectés dans les atmosphères intérieures des zones urbaines a été testée dans les mêmes conditions que précédemment. Cette matrice est constituée de composés déjà présents dans la matrice « air intérieur standard » - acétaldéhyde, formaldéhyde et toluène- et de composés plus spécifiques à l'air intérieur urbain –benzène, 1,3-butadiène et décane. Les concentrations initiales mises en œuvre pour ce test de dégradation sont indiquées dans le Tableau 24.

D'après la Figure 57, on observe que tous les composés présents initialement dans la matrice « air intérieur urbain » sont complètement dégradés au bout de 17 minutes maximum. Le toluène et le décane sont les composés les plus rapidement dégradés. Leurs cinétiques de dégradation suivent une courbe de tendance de type exponentiel (cinétique d'ordre 1 apparent). Les constantes cinétiques d'ordre 1 calculées sont proches et valent 0,43 min⁻¹ et 0,47 min⁻¹ pour le toluène et le décane respectivement. La dégradation du benzène et du 1,3-butadiène sont moins rapides que celles du benzène et du toluène et semble suivre une cinétique d'ordre 0. Les constantes cinétiques d'ordre 0 pour le benzène est de 69,8 ppb.min⁻¹ tandis que celle du 1,3-butadiène est de 178,8 ppb.min⁻¹. On constate également que les courbes de dégradation de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde sont similaires à celles obtenues lors de la dégradation de la matrice « air intérieur standard ». Le formaldéhyde disparaît très rapidement de la phase gazeuse analysée tandis que l'acétaldéhyde, après une chute rapide de la concentration en phase gaz, reste présent à environ à une concentration égale à environ 20% de la concentration initiale tout en montrant une légère diminution. Ce comportement s'explique par le fait que l'acétaldéhyde est à la fois un composé initial et un produit intermédiaire de réaction.

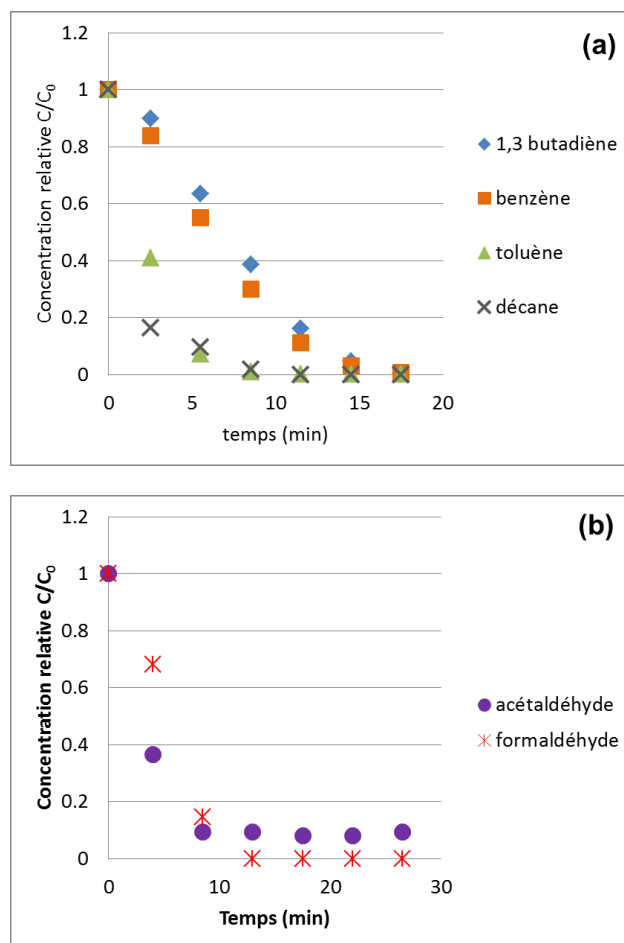


Figure 57 : Cinétiques de dégradation des composés initiaux de la matrice « air intérieur urbain »

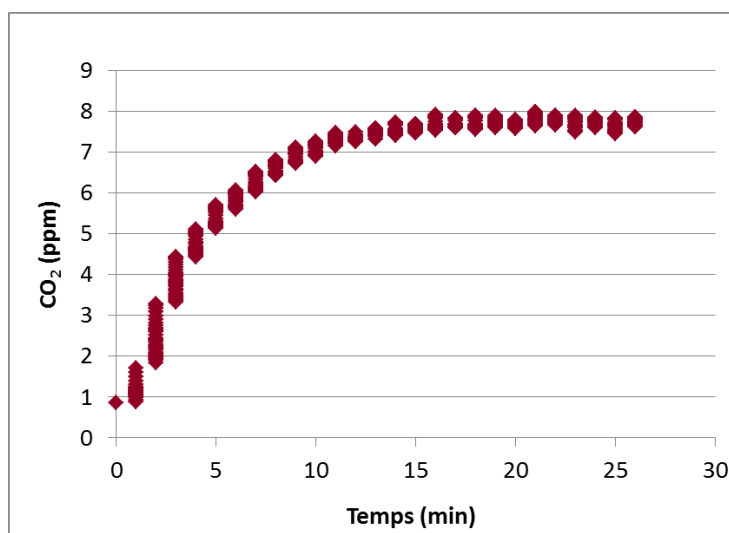


Figure 58 : Evolution de la concentration en CO_2 en phase gazeuse lors de la dégradation de la matrice « Air intérieur urbain »

La formation de CO_2 a été suivie au cours de la dégradation de cette matrice. L'évolution de la concentration en CO_2 dans la phase gazeuse est présentée sur la Figure 58. L'écart de concentration entre le début et la fin du test est de 7 ppm. La concentration théorique calculée si la totalité des composés présents initialement dans la matrice étaient

entièrement minéralisés est d'environ 43 ppm. Le taux de minéralisation dans ce cas est donc seulement de 16%. Néanmoins, aucun produit intermédiaire de dégradation n'a été détecté au cours de l'expérience. On peut supposer que des produits de réaction sont formés mais restent adsorbés sur le média photocatalytique. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée dans le cadre de ce travail.

6.4.3. Matrice « air intérieur hospitalier »

La matrice « air intérieur hospitalier » se distingue de la matrice « air intérieur standard » par le remplacement de l'acétone et de l'heptane par l'isopropanol et l'halothane. Les concentrations initiales mises en œuvre pour cette matrice sont données dans le Tableau 25.

COV	Concentration (ppb)
Acétaldéhyde	3234
Formaldéhyde	833
Halothane	1479
Isopropanol	2426
Toluène	770

Tableau 25 : Liste des COV injectés dans la boucle dynamique et concentrations initiales pour les tests de dégradation de la matrice « air intérieur hospitalier »

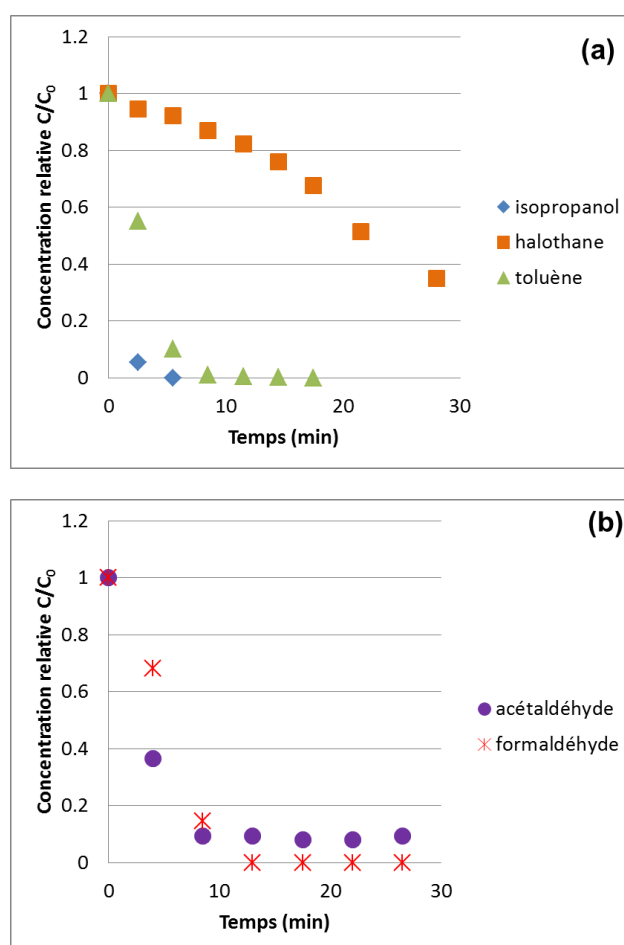


Figure 59 : Cinétiques de dégradation des composés initiaux de la matrice « air intérieur hospitalier »

La Figure 59 (a) montre que l'isopropanol et le toluène sont très rapidement dégradés puisqu'au bout de 5 et 8 minutes respectivement, ces deux composés ne sont plus détectés dans la phase gazeuse. La constante cinétique d'ordre 1 du toluène est de $0,46 \text{ min}^{-1}$; elle est du même ordre de grandeur que dans le cas de la dégradation de la matrice « air intérieur urbain ». Pour l'halothane, le comportement est différent. Au bout de 28 minutes de réaction, 518 ppb d'halothane sont toujours mesurés dans la phase gazeuse mais la dégradation semble être plus rapide à partir de 15 minutes de réaction. L'halothane est dégradé à plus de 60% au bout de 30 minutes de réaction. La Figure 59 (b) présente les cinétiques de dégradation de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde. Le formaldéhyde n'est plus présent dans la phase gazeuse au bout de 13 minutes de réaction. L'acétaldéhyde stagne à une concentration de 300 ppb approximativement à partir de la neuvième minute réaction.

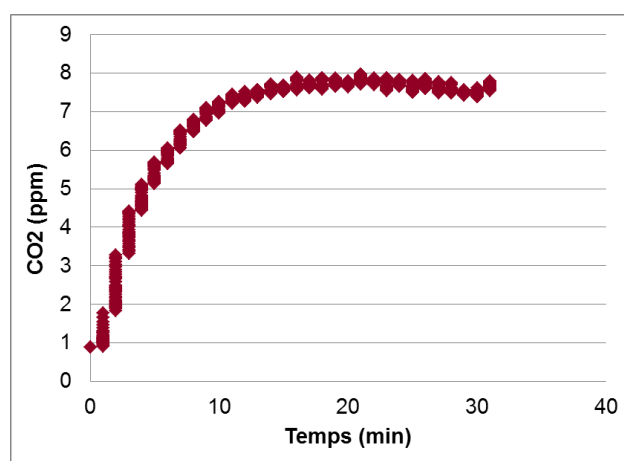


Figure 60 : Evolution de la concentration en CO_2 en phase gazeuse lors de la dégradation de la matrice « Air intérieur hospitalier »

Comme pour les deux matrices précédentes, le taux de minéralisation au bout de 30 minutes de dégradation, a été évalué en suivant l'évolution de la concentration en CO_2 dans la phase gazeuse. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 60. L'écart de concentration en CO_2 dans la phase gazeuse entre le début et la fin de l'expérimentation est de 6,7 ppm. D'après les concentrations initiales mises en œuvre pour cette matrice « air intérieur hospitalier », la minéralisation complète des composés entraînerait une concentration en CO_2 formé de 23 ppm environ. Le taux de minéralisation dans les conditions appliquées ici est de 29%. Les concentrations d'acétaldéhyde et d'halothane mesurées au bout de 30 minutes de réaction expliquent seulement 1,6 ppm de l'écart entre la valeur théorique et la valeur mesurée de concentration en CO_2 . Au cours de la réaction, l'acétone a été identifiée comme intermédiaire réactionnel en phase gaz. Ce composé apparaît très rapidement en phase gazeuse après le début de la réaction avec une concentration relativement élevée de l'ordre de 2227 ppb puis sa concentration diminue selon une cinétique d'ordre 0 jusqu'à 51 ppb au bout de 15 minutes de réaction.

6.4.4. Matrice « air intérieur bois »

COV	Concentration (ppb)
Acétaldéhyde	1603
Acétone	1223
Formaldéhyde	1715
α -pinène	2221
Toluène	769

Tableau 26 : Liste des COV injectés dans la boucle dynamique et concentrations initiales pour les tests de dégradation de la matrice « air intérieur bâtiment bois »

La dernière matrice testée est spécifique des ambiances intérieures des bâtiments en bois. L'heptane de la matrice « air intérieur standard » est remplacé par l' α -pinène. Les autres composés sont identiques, à savoir acétaldéhyde,

acétone, formaldéhyde et toluène. Les concentrations initiales générées pour cette matrice sont regroupées dans le Tableau 26.

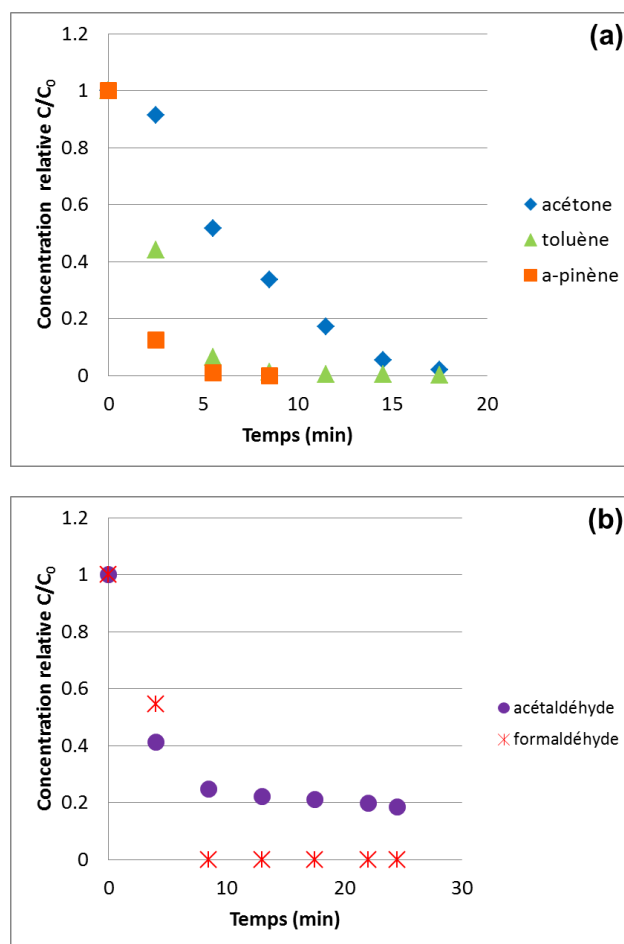


Figure 61 : Cinétiques de dégradation des composés initiaux de la matrice « air intérieur bâtiment bois »

La Figure 61 présente les courbes de dégradation des cinq composés de la matrice « air intérieur bâtiment bois ». L' α -pinène et le toluène sont tous les deux très rapidement dégradés. Au bout de 6 minutes pour l' α -pinène et 8 minutes pour le toluène, ces composés ne sont plus détectés dans la phase gazeuse. Leurs courbes de dégradation suivent des cinétiques d'ordre 1 et les constantes cinétiques de dégradation sont de $0,82 \text{ min}^{-1}$ pour l' α -pinène et $0,39 \text{ min}^{-1}$ pour le toluène. L'acétone est dégradée moins rapidement que le toluène et l' α -pinène mais sa dégradation est complète au bout de 17 minutes. La cinétique de dégradation pour l'acétone est plutôt d'ordre 0 et la constante cinétique d'ordre 0 calculée vaut $86,1 \text{ ppb} \cdot \text{min}^{-1}$. Le formaldéhyde est éliminé de la phase gazeuse dès 8 minutes de réaction. La concentration en acétaldéhyde décroît rapidement au cours des premières minutes de réaction puis stagne autour de 300 ppb dès la neuvième minute de réaction.

D'après l'écart de concentration de CO_2 entre le début et la fin de la manipulation (18,7 ppm, Figure 62) et la concentration théorique calculée en cas de minéralisation complète des composés initiaux, le taux de minéralisation est de 52%. Cependant, aucun intermédiaire réactionnel n'a été identifié en phase gazeuse au cours de la dégradation de cette matrice « air intérieur bâtiment bois ».

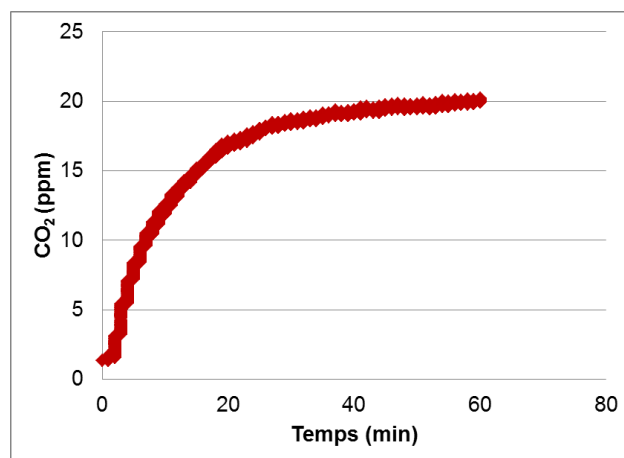


Figure 62 : Evolution de la concentration en CO₂ en phase gazeuse lors de la dégradation de la matrice « Air intérieur bâtiment bois »

6.4.5. Bilan de l'étude des performances

Dans les conditions d'utilisation préconisées par le constructeur, lampe UVC et débit fixé à $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, le module photocatalytique installé dans une boucle dynamique fonctionnant en système fermé sans apport d'air, neuf ou vicié, en cours de manipulation, est capable de dégrader la quasi-totalité des composés initiaux constituant les différentes matrices sur une durée inférieure à 30 minutes. Seul l'halothane dans la matrice « air intérieur hospitalier » présente une cinétique de dégradation plus lente que les autres polluants. On peut néanmoins penser qu'en continuant l'essai sur une durée plus longue, l'halothane serait également totalement éliminé de la phase gazeuse. L'acétaldéhyde présente aussi un comportement particulier puisque, quelle que soit la matrice étudiée, la concentration de ce composé diminue rapidement dans les premières minutes de réaction puis stagne autour d'une valeur de 300 ppb. Les taux de minéralisation obtenus en mesurant le CO₂ formé au cours des dégradations des 4 matrices sont compris entre 16 et 100% (Tableau 27).

Matrice	Taux de minéralisation à 30 minutes (%)	Constante cinétique d'ordre 1 pour le toluène (min^{-1}) et coefficient de détermination (R^2)
Air intérieur standard	100	0,43 ($R^2 = 0,84$)
Air intérieur urbain	16	0,43 ($R^2 = 0,95$)
Air intérieur hospitalier	29	0,46 ($R^2 = 0,97$)
Air intérieur bâtiment bois	53	0,39 ($R^2 = 0,91$)

Tableau 27 : Taux de minéralisation et constantes cinétiques d'ordre 1 de dégradation du toluène pour les quatre matrices

Le toluène, l'acétaldéhyde et le formaldéhyde sont les trois composés qui sont présents dans les quatre matrices. Les courbes de dégradation du toluène peuvent être, dans les quatre cas, assez bien modélisées par une loi cinétique d'ordre 1 apparent. Les coefficients de détermination indiquant la qualité de la modélisation par cette loi sont compris entre 0,84 et 0,97 (Tableau 27). Les constantes cinétiques d'ordre 1 apparent calculées pour le toluène au cours des dégradations des quatre matrices sont proches autour d'une moyenne de $0,428 \pm 0,029 \text{ min}^{-1}$. On peut en conclure que le type de mélange gazeux n'a pas d'influence sur la dégradation du toluène.

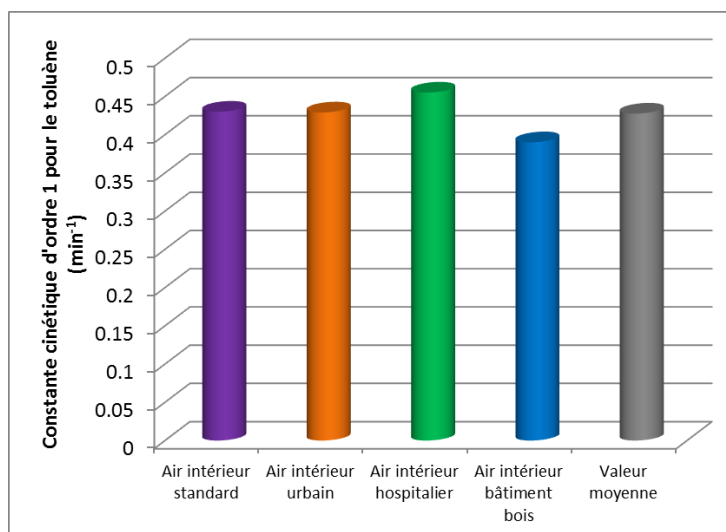


Figure 63 : Comparaison des valeurs des constantes cinétiques d'ordre 1 en min⁻¹ pour la dégradation du toluène dans les quatre matrices.

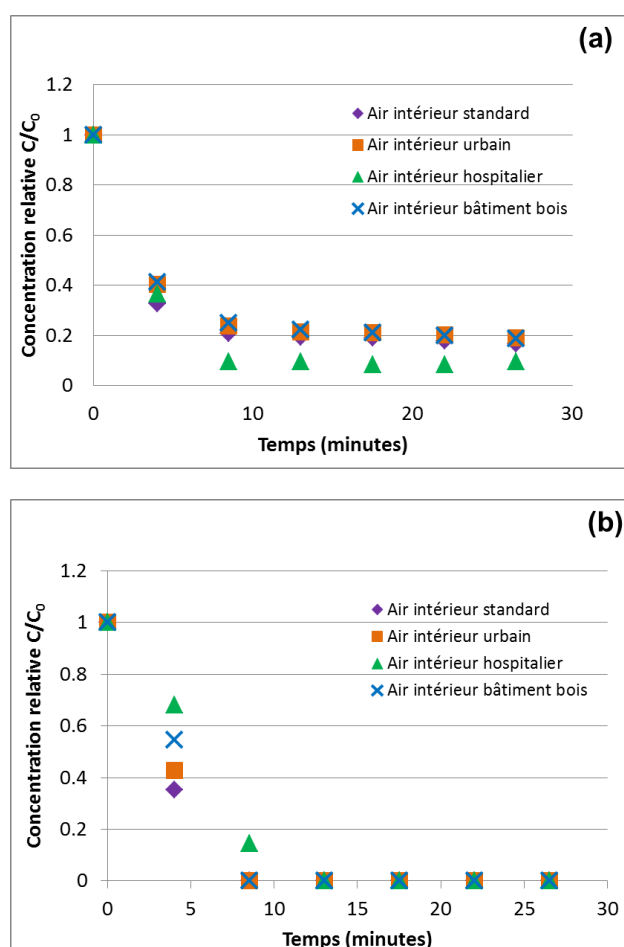


Figure 64 : Cinétiques de dégradation de l'acétaldéhyde (a) et du formaldéhyde (b) pour les quatre matrices

Pour l'acétaldéhyde et le formaldéhyde, il n'a pas été possible de modéliser les courbes, ni par une cinétique d'ordre 0, ni par une cinétique d'ordre 1. La Figure 64 ci-dessous présente les courbes de dégradation de ces deux molécules pour les quatre matrices considérées dans cette étude.

Comme pour le toluène, on constate que les courbes de dégradation de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde pour les quatre matrices étudiées sont proches. Il n'y a pas d'influence significative du mélange considéré sur les cinétiques de dégradation de ces deux molécules dans les conditions opératoires. Une conclusion similaire peut être énoncée pour l'acétone qui est un polluant commun des matrices « air intérieur standard » et « air intérieur bâtiment bois ». Les courbes de dégradation de l'acétone peuvent être modélisées par une loi cinétique d'ordre 0. Les constantes cinétiques d'ordre 0 calculées pour l'acétone sont de 84,1 et 86,1 $\text{ppb}\cdot\text{min}^{-1}$ pour la matrice « air intérieur standard » et pour la matrice « air intérieur bâtiment bois » respectivement (Figure 65).

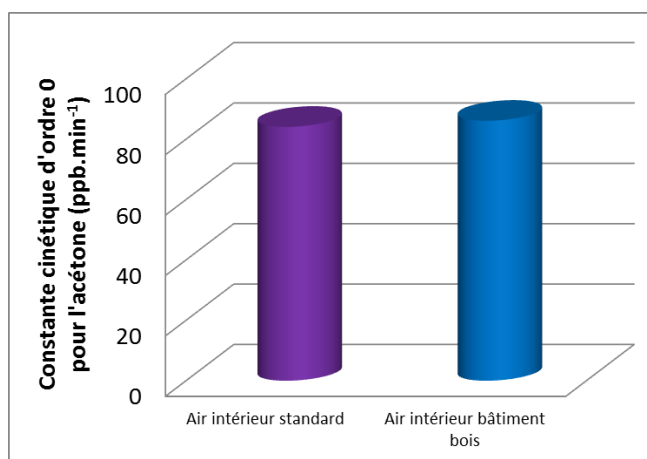


Figure 65 : Comparaison des valeurs des constantes cinétiques d'ordre 0 en $\text{ppb}\cdot\text{min}^{-1}$ pour la dégradation de l'acétone dans les matrices « Air intérieur standard » et « Air intérieur bâtiment bois »

Il apparaît donc que le module photocatalytique, dans les conditions d'utilisation préconisées par le constructeur, est efficace pour dégrader des matrices constituées de polluants faciles à dégrader (matrice « Air intérieur standard » et matrice « Air intérieur bois »). Pour une utilisation en milieu hospitalier, dont l'halothane est un composé spécifique puisque utilisé comme anesthésiant dans les blocs opératoires, le dimensionnement du système pourrait être modifié de façon à accélérer la dégradation de ce composé. Pour les ambiances intérieures urbaines, à proximité d'un axe routier à forte circulation, d'un garage ou d'un parking, la présence de composés tels que le benzène et le 1,3-butadiène semblent entraîner un taux de minéralisation plus faible qui peut être expliqué par la formation d'intermédiaires réactionnels qui resteraient adsorbés sur le média photocatalytique. Ce point serait à étudier plus en profondeur car ces espèces pourraient être réémises ultérieurement dans la phase gazeuse en cas de modifications des paramètres opératoires ou environnementaux (température) et pourraient entraîner un vieillissement prématuré du système et une perte d'efficacité de traitement à long terme.

6.5. Influence du débit d'air traité sur les performances du module photocatalytique

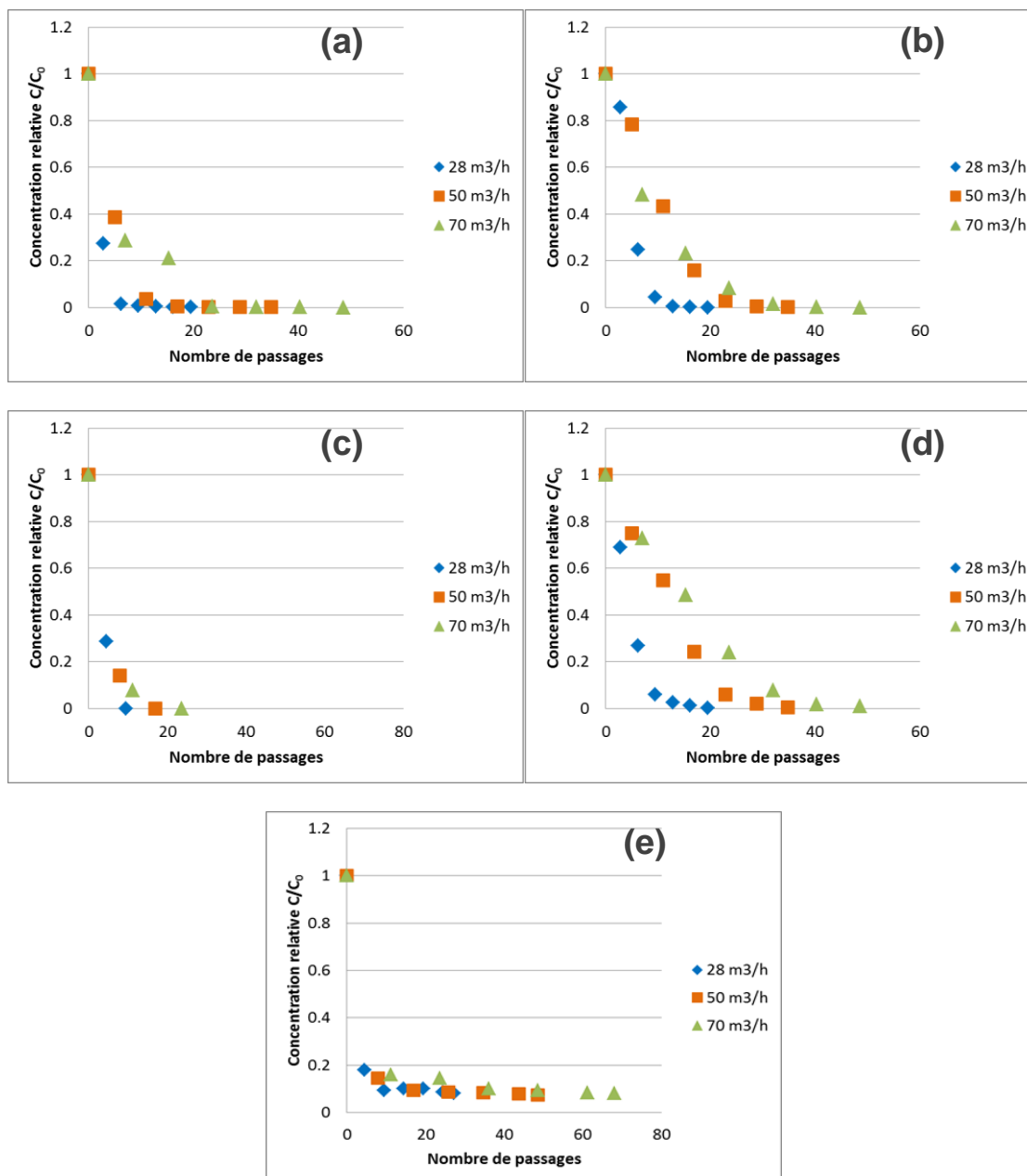


Figure 66 : Influence du débit sur la dégradation du toluène (a), de l'heptane (b), du formaldéhyde (c), de l'acétone (d) et du formaldéhyde (e) dans le cas de la matrice « Air intérieur standard »

Cette partie a pour objectif d'évaluer si le débit de fonctionnement préconisé par le constructeur de l'épurateur d'air testé dans cette étude est bien adapté ou devrait être modifié pour assurer une meilleure performance de dégradation. Il est communément admis dans la littérature qu'un paramètre primordial pour assurer l'efficacité de traitement d'un épurateur d'air par photocatalyse hétérogène est le temps de contact des molécules à dégrader avec le média photocatalytique. Plus ce temps de contact est élevé, meilleure est l'efficacité de dégradation. Il y a plusieurs moyens d'accroître le temps de contact. Le plus simple consiste pour une géométrie de média photocatalytique donnée de faire varier le débit d'air. Lors d'un passage de l'air à traiter sur le média photocatalytique, plus le débit d'air est faible, plus le temps de contact est élevé. Les performances du module photocatalytique ont été testées ici à trois débits différents : 50 m³.h⁻¹ (débit préconisé par le fournisseur), 28 m³.h⁻¹ (augmentation du temps de contact par passage) et 70 m³.h⁻¹

(diminution du temps de contact par passage). Les cinétiques de dégradation sont tracées, non pas en fonction du temps mais en fonction du nombre de passages dans le pilote afin de pouvoir visualiser l'effet du temps de contact sur l'efficacité de dégradation. Le nombre de passages est calculé en divisant le temps de dégradation par le ratio débit volumique sur volume du pilote (environ $0,42 \text{ m}^3$). Les résultats sont présentés sur la Figure 66.

Pour les molécules dont la dégradation est la plus rapide (toluène, acétaldéhyde et formaldéhyde), l'influence du débit, dans la gamme étudiée, n'est pas significative. Pour l'heptane et l'acétone, la dégradation est favorisée au plus faible débit testé, $28 \text{ m}^3/\text{h}$. Par contre, il n'y a pas de différence significative entre les débits de $50 \text{ m}^3/\text{h}$ et $70 \text{ m}^3/\text{h}$. Par ailleurs, quel que soit le débit utilisé, aucun intermédiaire réactionnel n'a été détecté dans la phase gazeuse.

On peut conclure des tests en boucle fermée qu'il peut être nécessaire de diminuer le débit des épurateurs de façon à favoriser l'élimination des molécules les plus difficiles à dégrader. Néanmoins, lors d'une utilisation en situation réelle où il faut tenir compte du taux de renouvellement d'air, ce débit de fonctionnement ne peut pas forcément être réduit. Il faudra alors trouver d'autres possibilités pour augmenter le temps de contact entre l'air à traiter et le média photocatalytique. Pour ce faire, la géométrie du média photocatalytique dans le module peut être modifiée.

6.6. Comparaison des performances du module photocatalytique avec une géométrie simple

6.6.1. Différents types de géométrie envisageable pour les modules photocatalytiques

Dans les épurateurs commerciaux ou ceux développés dans les laboratoires de recherche, plusieurs géométries de média photocatalytique sont mises en œuvre. On cherche dans tous les cas à (i) assurer un champ de vitesses de l'air pénétrant dans le média photocatalytique le plus homogène possible pour éviter des recirculations, (ii) obtenir la meilleure irradiation possible du média photocatalytique par les lampes UV et à éviter les zones d'ombre et (iii) mettre en œuvre la plus grande surface développée de média photocatalytique possible tout en conservant un faible encombrement.

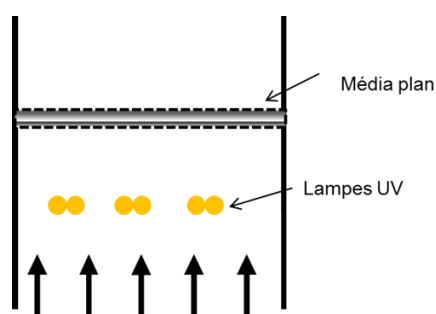


Figure 67 : Schématisation d'un module photocatalytique avec média plan

La géométrie la plus simple consiste à utiliser un média photocatalytique plan d'épaisseur variable, traversé par l'air à traiter (Figure 67). Cette géométrie permet une irradiation homogène sur toute la surface du média photocatalytique et des deux côtés puisque l'on peut placer des lampes de part et d'autre du média à une distance raisonnable pour éviter des perturbations des lignes de courant de l'écoulement d'air. L'épaisseur du média pouvant être utilisée est limitée pour que les rayonnements UV puissent pénétrer jusqu'au cœur du média et pour limiter les pertes de charge du système. Cette configuration ne permet pas de mettre en œuvre une grande surface de média photocatalytique si l'on souhaite conserver un faible encombrement de l'épurateur. Cet aspect peut être un frein en termes d'efficacité de traitement du module photocatalytique.

Pour augmenter la surface de média mise en œuvre, il est possible de plisser le média photocatalytique (Figure 68). Cela permet de conserver un faible encombrement du système. L'homogénéité de l'irradiation est néanmoins plus difficile à obtenir et l'épaisseur du média doit rester relativement faible. L'utilisation du média plissé permettrait également d'augmenter localement le temps de contact entre l'air à traiter et le média photocatalytique tout en conservant le même débit global de fonctionnement de l'épurateur. Les pertes de charge engendrées par un média plissé sont généralement également moins élevées que dans le cas d'un média plan.

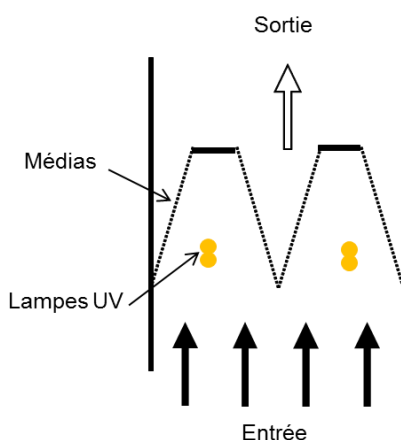


Figure 68 : Exemple de mise en œuvre d'un média photocatalytique plissé

Enfin, la dernière configuration envisageable consiste à utiliser une géométrie cylindrique du média photocatalytique avec une lampe UV placée au centre (Figure 69). La surface développée est ainsi plus élevée que dans un média plan, en fonction de la longueur de la lampe UV installée. L'écoulement d'air à traiter, dans cette configuration, est à la fois léchant et traversant. L'irradiation du média est généralement très homogène si la longueur de la lampe est en adéquation avec la longueur du cylindre de média photocatalytique.

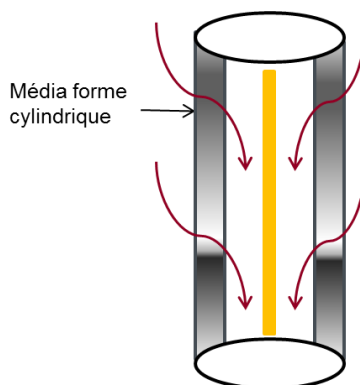


Figure 69 : Schématisation de mise en œuvre d'un média photocatalytique cylindrique

D'après les considérations énoncées ci-dessous, l'hypothèse que les meilleures performances de traitement seront obtenues si les modules photocatalytiques sont conçus en respectant une configuration cylindrique. Pour confirmer ce point, des tests ont été menés sur les quatre matrices en utilisant la même intensité lumineuse, le même débit que celui préconisé par le constructeur ($50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et le même média photocatalytique mais installé dans la configuration plane.

6.6.2. Matrice « air intérieur standard »

COV	Concentration (ppb)
Acétaldéhyde	1179
Acétone	1469
Formaldéhyde	930
Heptane	708
Toluène	803

Tableau 28 : Liste des COV injectés dans la boucle dynamique et concentrations initiales pour les tests de dégradation de la matrice « air intérieur standard »

Les concentrations initiales générées pour tester le média plan sur la matrice « Air intérieur standard » sont indiquées dans le Tableau 28.

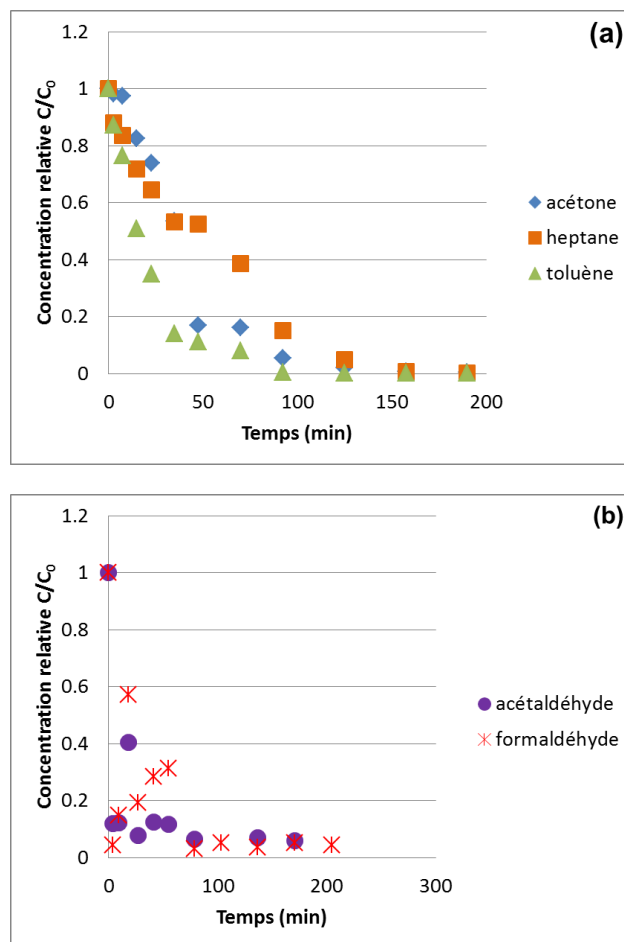


Figure 70 : Cinétiques de dégradation des composés initiaux de la matrice « air intérieur standard » dans le cas du média plan

La Figure 70 présente les cinétiques de dégradation des cinq composés initiaux de la matrice « air intérieur standard ». On constate que les 5 composés de la matrice « air intérieur standard » sont complètement éliminés de la phase gazeuse au bout de 150 à 200 minutes. Le toluène, l'acétaldéhyde et le formaldéhyde sont dégradés plus rapidement que l'heptane et l'acétone, comme c'était également le cas en configuration cylindrique. Cependant, les temps de dégradation sont plus longs dans la configuration plane par rapport à la configuration cylindrique testée précédemment. D'autre part, la concentration en formaldéhyde et en acétaldéhyde décroissent rapidement au tout début de la réaction puis augmentent avant de décroître à nouveau. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que l'acétaldéhyde et le formaldéhyde sont deux composés initialement présents dans la matrice gazeuse mais sont aussi des possibles intermédiaires réactionnels des autres composés. Les concentrations mesurées en acétaldéhyde et en formaldéhyde n'excèdent jamais les concentrations initiales générées. Aucun autre intermédiaire réactionnel n'a été détecté dans la phase gazeuse au cours de la réaction. La Figure 71 compare les cinétiques de dégradation du toluène dans la matrice « air intérieur standard » pour les deux configurations. Les deux courbes peuvent être relativement bien modélisées par une loi cinétique d'ordre 1 apparent. Les coefficients de détermination sont de 0,842 et 0,934 pour la configuration cylindrique et la géométrie plane respectivement. Les constantes cinétiques d'ordre 1 pour ces deux cas sont respectivement de $0,43 \text{ min}^{-1}$ et $0,041 \text{ min}^{-1}$; il y a donc un facteur 10 entre les deux.

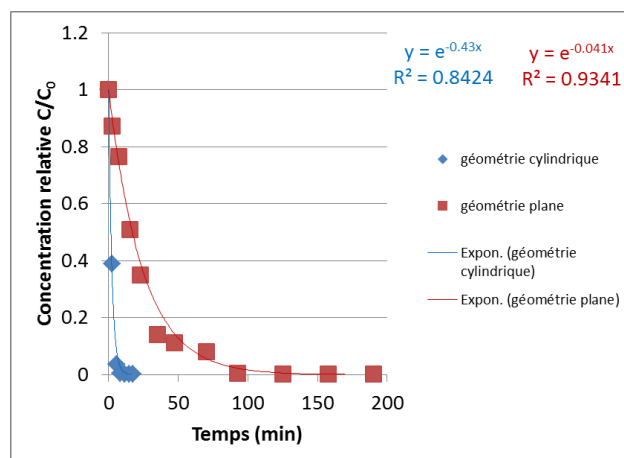


Figure 71 : Cinétiques de dégradation du toluène dans la matrice « air intérieur standard » pour la géométrie cylindrique et la géométrie plane

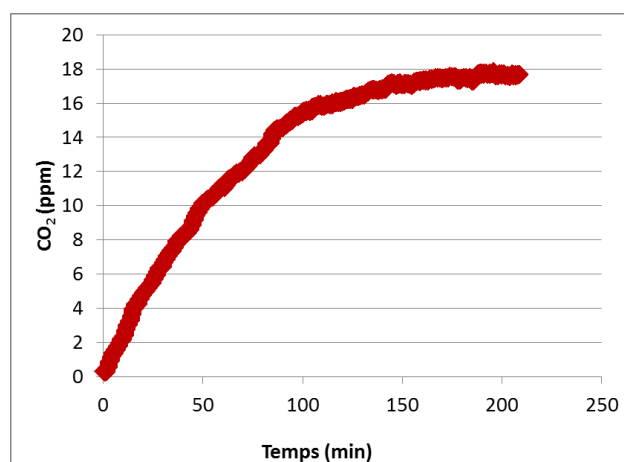


Figure 72 : Evolution de la concentration en CO₂ en phase gazeuse lors de la dégradation de la matrice « Air intérieur standard » dans le cas de la configuration plane

La concentration de CO₂ formé au cours de la réaction a également été mesurée afin d'estimer le taux de minéralisation. La cinétique de formation obtenue est présentée sur la Figure 72. L'écart de concentration entre le début de la réaction et l'atteinte du plateau est de 17,4 ppm. La concentration théorique de CO₂ formé pour la minéralisation complète des 5 molécules constituant la matrice « air intérieur standard » s'élève à 18,3 ppm. Le taux de minéralisation est donc de 95%.

6.6.3. Matrice « air intérieur urbain »

COV	Concentration (ppb)
Acétaldéhyde	1224
Benzène	1472
1,3-butadiène	3636
Formaldéhyde	1849
Décane	429.5
Toluène	1948

Tableau 29 : Liste des COV injectés dans la boucle dynamique et concentrations initiales pour les tests de dégradation de la matrice « air intérieur urbain » dans le cas de la configuration plane

Les concentrations initiales mises en œuvre pour ce test de dégradation sont indiquées dans le Tableau 29. Elles diffèrent de celles générées lors du test dans la configuration cylindrique mais sont du même ordre de grandeur. D'après la Figure 73 on observe que les composés présents initialement dans la matrice « air intérieur urbain » sont quasiment complètement dégradés au bout de 200 minutes. Le toluène et le décane sont les composés les plus rapidement dégradés. La cinétique de dégradation du toluène suit une courbe de tendance de type exponentiel (cinétique d'ordre 1 apparent). La constante cinétique d'ordre 1 calculée pour le toluène vaut $0,031 \text{ min}^{-1}$. La cinétique de dégradation du décane ne peut pas être correctement modélisée par une loi cinétique d'ordre 1 apparent mais suit plutôt une tendance linéaire. On peut alors estimer la constante cinétique de réaction à $0,033 \text{ min}^{-1}$. La dégradation du benzène et du 1,3-butadiène sont moins rapides que celles du benzène et du toluène et semble suivre une cinétique d'ordre 0. Les constantes cinétiques d'ordre 0 pour le benzène est de $6,96 \text{ ppb} \cdot \text{min}^{-1}$ tandis que celle du 1,3-butadiène est de $18,32 \text{ ppb} \cdot \text{min}^{-1}$. Toutes les constantes cinétiques calculées pour cette configuration sont entre 10 et 14 fois inférieures à celles calculées pour la configuration cylindrique dans les mêmes conditions expérimentales. Pour l'acétaldéhyde et le formaldéhyde, on constate que ces deux composés sont rapidement dégradés au cours des 4 premières minutes de réaction mais leurs concentrations augmentent ensuite pour atteindre un pic au temps $t = 9$ minutes. Les niveaux de concentrations mesurés sont de 2,1 fois la concentration initiale pour le formaldéhyde et 3,3 fois la concentration initiale pour l'acétaldéhyde. Après ce pic de concentrations, ces deux molécules sont dégradées jusqu'à disparaître complètement de la phase gazeuse au bout de 137 minutes de réaction. Aucun autre produit de réaction intermédiaire n'a été détecté dans la phase gazeuse pendant la dégradation de la matrice « Air intérieur urbain » dans la configuration plane.

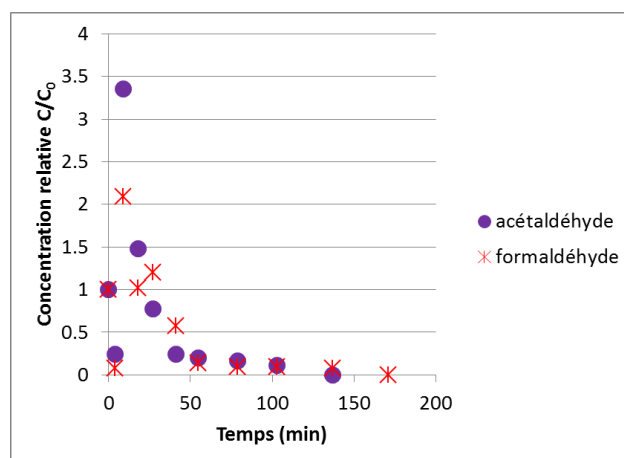
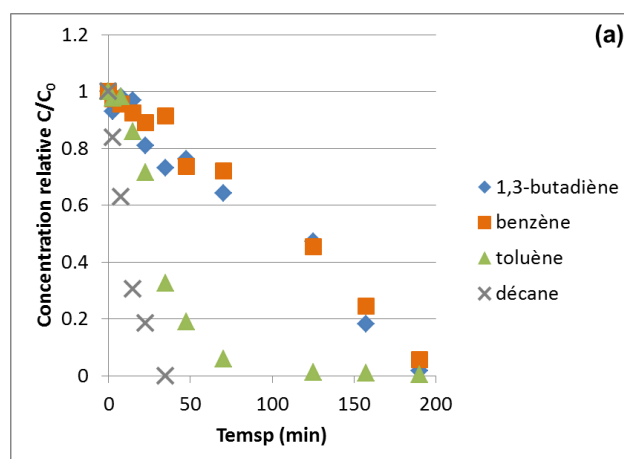


Figure 73 : Cinétiques de dégradation des composés initiaux de la matrice « air intérieur urbain » dans le cas de la configuration plane

La formation de CO_2 a été suivie au cours de la dégradation de cette matrice. L'évolution de la concentration en CO_2 dans la phase gazeuse est présentée sur la Figure 74. La concentration en CO_2 en fin d'expérimentation atteint un palier à 24,6 ppm. La concentration théorique maximale pour une minéralisation totale de tous les composés présents initialement dans la matrice « Air intérieur urbain » est de 45,6 ppm. Le taux de minéralisation obtenu pour ce test de dégradation de la matrice « Air intérieur urbain » en configuration plane est ainsi d'approximativement 54%. On obtient dans ce cas un taux de minéralisation plus élevé que celui calculé pour la configuration cylindrique mais les temps de dégradation sont nettement plus longs en configuration plane qu'en configuration cylindrique.

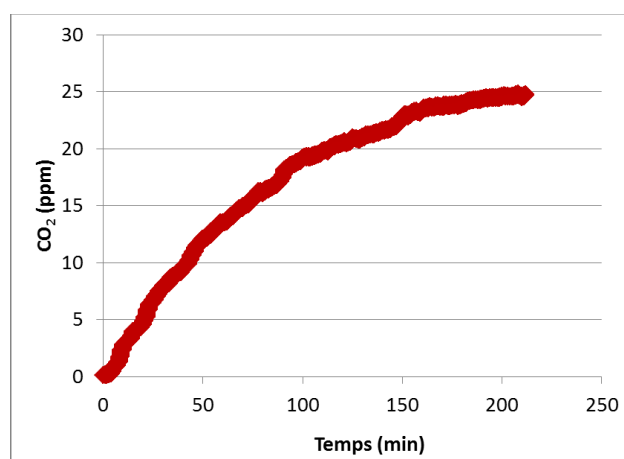


Figure 74 : Evolution de la concentration en CO_2 en phase gazeuse lors de la dégradation de la matrice « Air intérieur urbain » dans le cas de la configuration plane

6.6.4. Matrice « air intérieur hospitalier »

Les concentrations initiales mises en œuvre pour la matrice « Air intérieur hospitalier » en configuration plane sont données dans le Tableau 30.

COV	Concentration (ppb)
Acétaldéhyde	4319
Formaldéhyde	894
Halothane	1595,5
Isopropanol	2625
Toluène	823,5

Tableau 30 : Liste des COV injectés dans la boucle dynamique et concentrations initiales pour les tests de dégradation de la matrice « air intérieur hospitalier » dans le cas de la configuration plane

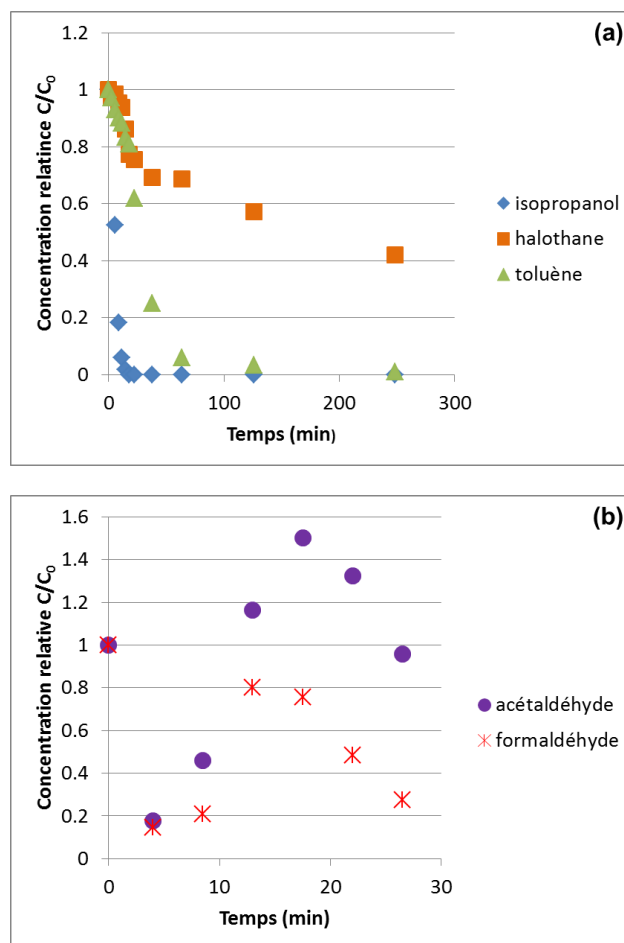


Figure 75 : Cinétiques de dégradation des composés initiaux de la matrice « air intérieur hospitalier » pour le média plan

Dans la matrice « Air intérieur hospitalier » dans la configuration plane, on observe que l'isopropanol et le toluène sont les deux composés les plus rapidement dégradés (Figure 75). Ils sont entièrement éliminés de la phase gazeuse au bout de 126 minutes de réaction. Les courbes de dégradation de l'isopropanol et du toluène suivent une loi cinétique d'ordre 1 apparent. Les constantes cinétiques d'ordre 1 correspondantes sont de $0,24 \text{ min}^{-1}$ et $0,021 \text{ min}^{-1}$ pour l'isopropanol et le toluène respectivement. Dans le cas de la configuration cylindrique, la constante cinétique pour le toluène était de $0,46 \text{ min}^{-1}$, soit presque 22 fois plus grande que celle calculée pour la géométrie plane. Pour l'halothane, la dégradation est plus lente que pour l'isopropanol et le toluène. Elle semble ralentir à partir de 38 minutes de réaction. Au bout de 250 minutes de réaction, un peu moins de 60% de l'halothane initialement présent est éliminé de la phase gazeuse. Le formaldéhyde et l'acétaldéhyde présentent un comportement spécifique. Ils sont d'abord rapidement dégradés puis on observe une augmentation de leurs concentrations jusqu'à un maximum situé entre 13 et 17,5 minutes de réaction. Pour le formaldéhyde, la concentration mesurée n'excède pas la concentration initiale générée dans la matrice « Air intérieur hospitalier » ; le pic de concentration se situe à environ 80% de la concentration initiale. Pour l'acétaldéhyde, la concentration maximale mesurée vaut 1,5 fois la concentration initiale dans la matrice gazeuse « Air intérieur hospitalier ». Ce pic de concentrations arrive plus tardivement que celui identifié dans le cas de la dégradation de la matrice « Air intérieur urbain ». Les mesures de concentration en acétaldéhyde et formaldéhyde n'ont pas été réalisées suffisamment longtemps, en raison de contraintes techniques, pour pouvoir observer la dégradation complète de ces deux molécules.

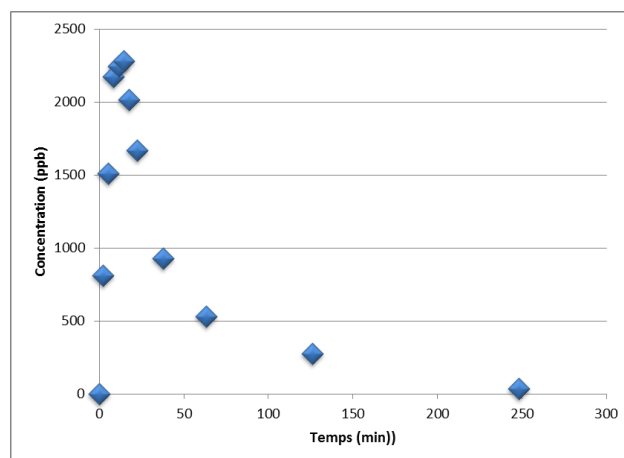


Figure 76 : Cinétique de formation et de dégradation de l'acétone pour la matrice « air intérieur hospitalier » dans le cas de la configuration plane

Par ailleurs, l'acétone a été identifiée comme produit intermédiaire pendant la dégradation de cette matrice. La Figure 76 montre la cinétique de formation et de dégradation de l'acétone au cours de la réaction. Le pic de concentration en acétone est atteint à 14,5 minutes de réaction. La concentration maximale mesurée est de 2278 ppb. L'acétone peut être considérée comme un intermédiaire primaire. Les pics de concentration d'acétaldéhyde et de formaldéhyde étant un peu décalés dans le temps (autour de 17,5 minutes), ces deux composés peuvent être assimilés à des intermédiaires secondaires. La concentration théorique maximale de CO₂ formé pour la minéralisation complète des 5 polluants constituant la matrice « air intérieur hospitalier » s'élève à 26,4 ppm. Celle mesurée atteint un palier à 14,5 ppm. Le taux de minéralisation pour ce test de dégradation de la matrice « Air intérieur hospitalier » en configuration plane est donc d'à peu près 55%.

6.6.5. Matrice « air intérieur bois »

Les concentrations initiales générées pour cette matrice « Air intérieur bois » sont regroupées dans le Tableau 30.

COV	Concentration (ppb)
Acétaldéhyde	2206
Acétone	1536
Formaldéhyde	1918
α -pinène	2706
Toluène	896

Tableau 31 : Liste des COV injectés dans la boucle dynamique et concentrations initiales pour les tests de dégradation de la matrice « air intérieur bâtiment bois » dans le cas de la configuration plane

La Figure 77 montre que l' α -pinène est la constituant de la matrice « Air intérieur bâtiment bois » qui est dégradé le plus rapidement. Viennent ensuite le toluène puis l'acétone. L' α -pinène est éliminé complètement de la phase gazeuse au bout de 50 minutes. Il faut 100 minutes de réaction pour que le toluène, à son tour, ait totalement disparu de la phase gazeuse. L'acétone présente une dégradation en plusieurs étapes ; sa dégradation est relativement rapide jusqu'à 50 minutes de réaction puis on observe un ralentissement jusqu'à 125 minutes de réaction et une accélération jusqu'à une concentration stable aux alentours de 120 ppb au bout de 200 minutes de réaction. Pour l'acétaldéhyde et le formaldéhyde, on constate une augmentation de la concentration dès le démarrage de la réaction. Ces deux composés sont aussi des intermédiaires réactionnels primaires, formés à partir de la dégradation des autres polluants de la matrice gazeuse « air intérieur bâtiment bois ». Les concentrations maximales de ces deux composés sont atteintes au bout de 9 minutes de réaction et valent 1,9 fois la concentration initiale pour l'acétaldéhyde et 1,4 fois la concentration initiale pour le formaldéhyde. Ils sont ensuite complètement dégradés jusqu'à 239 minutes de réaction, ils ne sont plus identifiés dans la phase gazeuse.

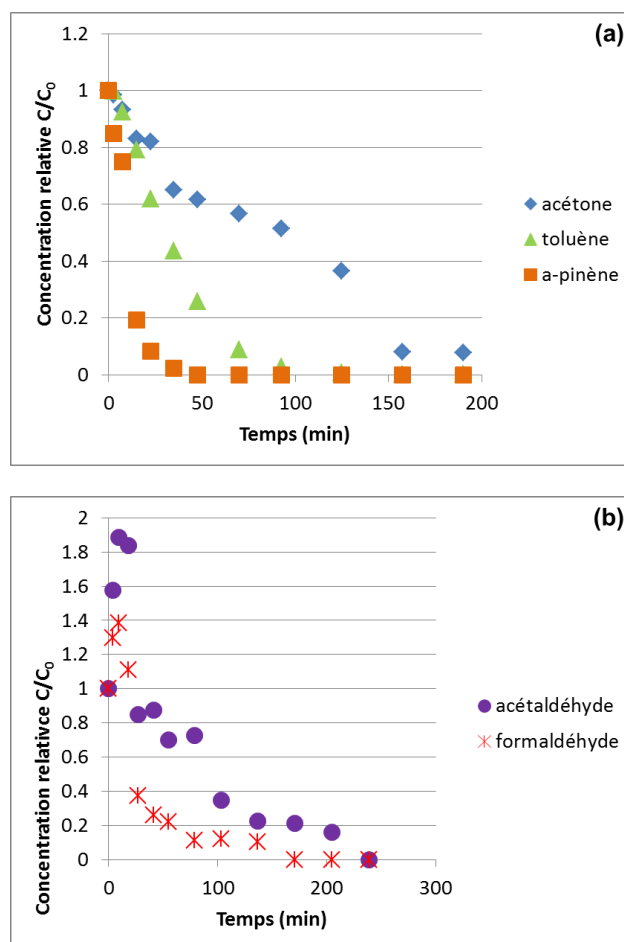


Figure 77 : Cinétiques de dégradation des composés initiaux de la matrice « air intérieur bâtiment bois » dans le cas de la configuration plane

La concentration en CO_2 formé au cours de la réaction atteint une valeur de 27,9 ppm (Figure 78). La concentration théorique maximale étant de 44,3 ppm en cas de minéralisation complète, on obtient un taux de minéralisation de 63%.

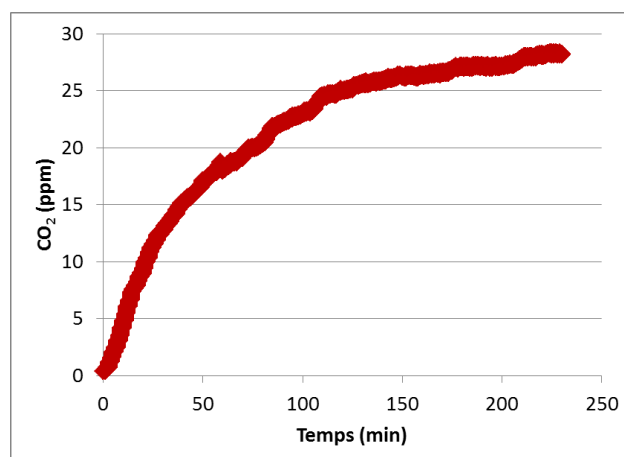


Figure 78 : Evolution de la concentration en CO_2 en phase gazeuse lors de la dégradation de la matrice « Air intérieur bâtiment bois » dans le cas de la configuration plane

6.6.1. Bilan de l'étude en géométrie simple

Dans cette partie, les quatre matrices gazeuses ont été testées en utilisant le même média photocatalytique que celui de l'épurateur commercial mais dans une configuration plane perpendiculaire à l'écoulement (mode traversant). L'intensité lumineuse et le type d'UV (UVC) ont été gardés identiques ainsi que le débit d'air ($50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Dans ces conditions, il a pu être observé que quasiment tous les composés peuvent être dégradés au bout de 200 minutes de réaction. L'halothane, présent dans la matrice « Air intérieur hospitalier », est le composé le moins rapidement dégradé puisqu'au bout de 200 minutes, il en reste encore 670 ppb dans la phase gazeuse, soit 42% de la concentration initiale. Cette observation est similaire à celle faite dans le cas du média en configuration cylindrique mais les temps nécessaires à la dégradation des molécules sont beaucoup plus longs en géométrie plane (200 minutes contre 30 minutes). Les taux de minéralisation ont pu être calculés au bout de 200 minutes et sont résumés dans le Tableau 32.

Matrice	Taux de minéralisation à 200 minutes (%)	Constante cinétique d'ordre 1 pour le toluène (min^{-1}) et coefficient de détermination (R^2)
Air intérieur standard	95	0,041 ($R^2 = 0,93$)
Air intérieur urbain	54	0,031 ($R^2 = 0,97$)
Air intérieur hospitalier	55	0,021 ($R^2 = 0,87$)
Air intérieur bâtiment bois	63	0,036 ($R^2 = 0,98$)

Tableau 32 : Taux de minéralisation et constantes cinétiques d'ordre 1 de dégradation du toluène pour les quatre matrices dans le cas de la géométrie plane

Les courbes de dégradation du toluène peuvent être, pour cette configuration plane et dans les quatre cas, assez bien modélisées par une loi cinétique d'ordre 1 apparent. Les coefficients de détermination indiquant la qualité de la modélisation par cette loi sont compris entre 0,87 et 0,98 (Tableau 32). Les constantes cinétiques d'ordre 1 apparent calculées pour le toluène au cours des dégradations des quatre matrices sont comprises entre $0,021$ et $0,041 \text{ min}^{-1}$. Elles sont de 10 à 20 fois plus faibles que celles calculées au cours des dégradations réalisées en configuration cylindrique. Malgré les écarts entre les valeurs des constantes cinétiques d'ordre de 1 pour le toluène, on ne constate pas d'influence significative de la constitution de la matrice gazeuse sur la dégradation du toluène dans cette configuration (Figure 79).

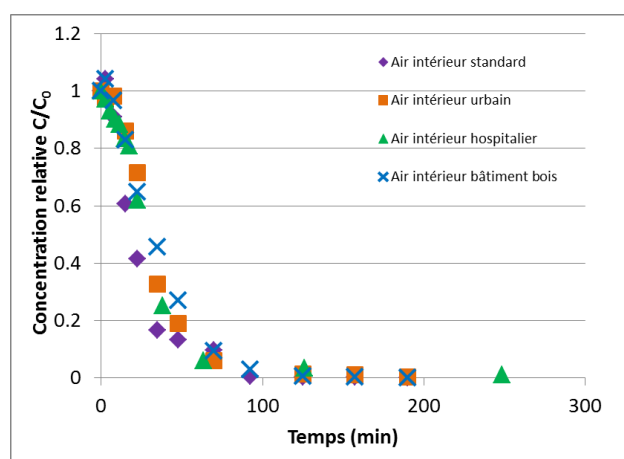


Figure 79 : Comparaison des cinétiques de dégradation du toluène dans les quatre matrices pour la configuration plane

Pour l'acétaldéhyde et le formaldéhyde, il n'a pas été possible de modéliser les courbes, ni par une cinétique d'ordre 0, ni par une cinétique d'ordre 1. Pour toutes les matrices sauf la matrice « Air intérieur standard », une augmentation des concentrations en formaldéhyde et en acétaldéhyde dans la phase gazeuse a été observée dans les premières minutes de réaction donnant naissance à un pic de concentration pouvant aller jusqu'à 3,5 fois la concentration initiale (cas de

l'acétaldéhyde dans la matrice « air intérieur urbain »). La Figure 80 présente les cinétiques de formation et dégradation de ces deux molécules pour les quatre matrices considérées dans cette étude. En configuration plane, on constate une bonne efficacité de traitement de la matrice « Air intérieur standard » avec néanmoins des temps de dégradation beaucoup plus longs qu'en configuration cylindrique. Cela peut être dû à la surface de média utilisée qui est plus faible en configuration plane qu'en configuration cylindrique. D'autre part, pour toutes les matrices, excepté la matrice « Air intérieur standard », les concentrations en acétaldéhyde et en formaldéhyde augmentent en début de réaction avant d'être dégradés. Pour la matrice « Air intérieur hospitalier », on observe également la formation puis la dégradation d'acétone en phase gazeuse. La configuration cylindrique permettrait donc de réduire la formation d'intermédiaires réactionnels détectés en phase gazeuse. Globalement, la configuration cylindrique présente une meilleure efficacité que la configuration plane en termes de temps de dégradation et de formation de sous-produits. Néanmoins, pour réellement comparer les deux configurations, on doit également tenir compte de la surface de média développée.

Dans le cas de la configuration cylindrique, la surface de média mise en œuvre est de 0,63 m². Pour la géométrie plane, la surface de média est 15,75 fois plus petite et vaut 0,04 m². Afin d'effectuer des comparaisons en terme d'efficacité des deux configurations, on regarde les résultats obtenus pour le toluène, composé présent dans les 4 matrices testées et dont la dégradation suit une loi cinétique d'ordre 1 apparent. Le Tableau 33 résume les constantes cinétiques d'ordre 1 apparent de dégradation du toluène pour les 4 matrices dans les deux configurations, brutes (k_1) et rapportées à la surface de média mise en œuvre (k_1/S). Lorsque les constantes cinétiques sont divisées par la surface de média mise en œuvre dans le module photocatalytique, on se rend compte que la configuration plane offre une efficacité similaire à celle obtenue en configuration cylindrique. Le paramètre à favoriser lors de la conception d'un module photocatalytique est la surface de média photocatalytique développée.

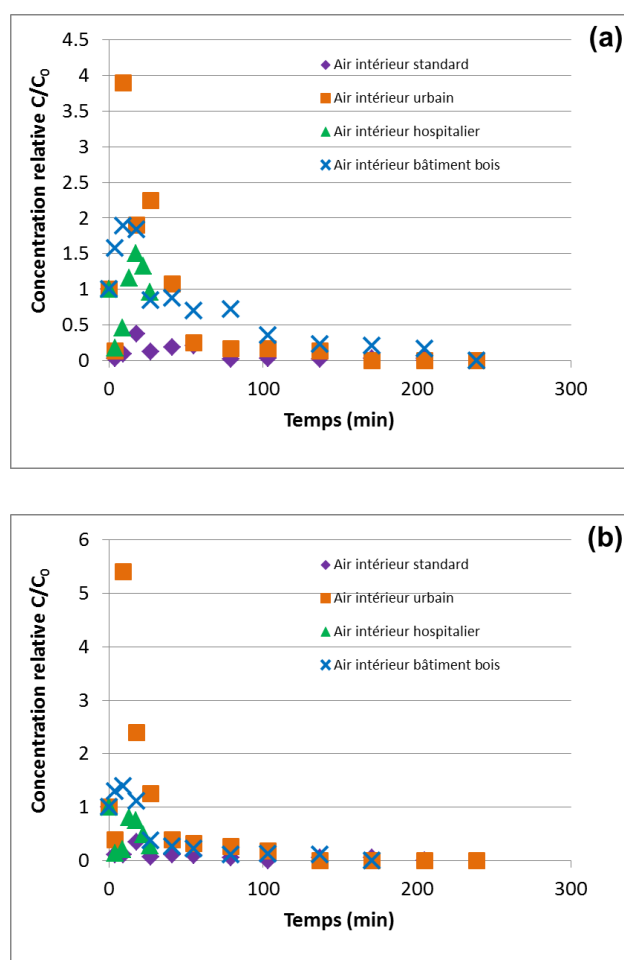


Figure 80 : Cinétiques de dégradation de l'acétaldéhyde (a) et du formaldéhyde (b) pour les quatre matrices dans le cas de la configuration plane

Lorsque les constantes cinétiques sont divisées par la surface de média mise en œuvre dans le module photocatalytique, on se rend compte que la configuration plane offre une efficacité similaire à celle obtenue en configuration cylindrique. Le paramètre à favoriser lors de la conception d'un module photocatalytique est la surface de média photocatalytique développée.

Matrice	Configuration cylindrique		Configuration plane	
	k_1 (min^{-1})	k_1/S ($\text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$)	k_1 (min^{-1})	k_1/S ($\text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$)
Air intérieur standard	0,43 ($R^2 = 0,84$)	0,683	0,041 ($R^2 = 0,93$)	1,025
Air intérieur urbain	0,43 ($R^2 = 0,95$)	0,683	0,031 ($R^2 = 0,97$)	0,775
Air intérieur hospitalier	0,46 ($R^2 = 0,97$)	0,730	0,021 ($R^2 = 0,87$)	0,525
Air intérieur bâtiment bois	0,39 ($R^2 = 0,91$)	0,619	0,036 ($R^2 = 0,98$)	0,900
Moyenne	0,4275	0,679	0,03225	0,806

Tableau 33 : Constantes cinétiques d'ordre 1 de dégradation du toluène pour les quatre matrices dans le cas de la géométrie plane et cylindrique

6.7. Bilan de l'étude des performances du module autonomes

En résumé de la tâche 3, il apparaît que le module photocatalytique constitué d'un média photo-actif mise en forme de façon cylindrique et irradié par des lampe UV-C est efficace pour dégrader des matrices constituées de polluants faciles à dégrader (matrice « Air intérieur standard » et matrice « Air intérieur bois ») et ceci dans les conditions d'utilisation préconisées par le constructeur. L'efficacité du système est avérée selon les critères d'élimination des molécules initiales. Pas d'intermédiaires réactionnels ne sont détectés dans ces conditions.

Une restriction pourrait être apportée pour une utilisation en milieu hospitalier. En effet l'halothane (gaz anesthésiant) choisi comme représentant de composés spécifiques des milieux hospitaliers est dégradé moins rapidement que les autres molécules modèles étudiées. Ceci peut impliquer un dimensionnement particulier des systèmes de traitement de l'air dans les milieux hospitaliers de façon à accélérer la dégradation de ce composé.

Pour les ambiances intérieures urbaines, la présence de composés tels que le benzène et le 1,3-butadiène semblent entraîner un taux de minéralisation plus faible qui peut être expliqué par la formation d'intermédiaires réactionnels qui resteraient adsorbés sur le média photocatalytique. Ce point serait à étudier plus en profondeur car ces espèces pourraient être relarguées ultérieurement dans la phase gazeuse en cas de modifications des paramètres opératoires ou environnementaux (température) et pourraient entraîner un vieillissement prématuré du système et une perte d'efficacité de traitement à long terme.

Concernant l'influence du débit de fonctionnement. Pour les molécules dont la dégradation est la plus rapide (toluène, acétaldéhyde et formaldéhyde), l'influence du débit, dans la gamme étudiée, n'est pas significative. Pour l'heptane et l'acétone, la dégradation est favorisée au plus faible débit testé, 28 m^3/h . Par contre, il n'y a pas de différence significative entre les débits de 50 m^3/h et 70 m^3/h . De façon générale, les fonctionnements à faible débits vont améliorer les dégradations car le temps de contact entre les molécules à traiter et le média photocatalytique sera plus grand. Par contre le volume total d'air traité sera moins important. Il peut être recommandé de dimensionner les systèmes de façon à traiter des volumes plus importants en gardant des débits d'air faibles autour de 30 m^3/h . Dans tous les cas de figures, quel que soit le débit utilisé, aucun intermédiaire réactionnel n'a été détecté dans la phase gazeuse.

L'influence de la géométrie a été testée. Il n'est pas clairement mis en évidence que la géométrie cylindrique permettait un temps de contact plus élevé et donc une dégradation plus rapide qu'avec la géométrie plane. Le réel intérêt de la géométrie cylindrique est de pouvoir mettre en œuvre une surface de média plus importante et que la dégradation sera plus rapide de ce fait. Le paramètre à favoriser lors de la conception d'un module photocatalytique est la surface de média photocatalytique développée.

7. Conclusion générale du projet ETAPE

Le projet ETAPE a permis d'apporter un regard critique sur les conditions des tests proposées par les textes normatifs portant sur les modules photocatalytiques autonomes et de proposer à la fois des recommandations en termes d'évolution des textes normatifs et de conception des dispositifs photocatalytiques autonomes.

Le projet ETAPE a été mené à bien grâce au développement de dispositifs expérimentaux innovants : (i) une pièce expérimentale unique de grand volume, 40 m³, (IRINA), et (ii) une boucle de traitement dynamique, toutes deux instrumentées de manière à travailler dans des conditions environnementales typiques de celles de l'air intérieur en termes de concentrations en COV, débits d'air, humidité relative et température.

En termes d'évolution des textes normatifs, le projet ETAPE recommande de :

1. Réaliser les essais au sein d'une enceinte dont le volume est compatible de manière réaliste avec le débit effectif de traitement du système testé, typiquement des rapports entre débit de traitement et volume de l'enceinte de 0,5 à 5 h⁻¹ sont à privilégier.
2. Privilégier les calculs de l'indice de performances aux calculs de CADR afin de permettre des comparaisons fiables entre des systèmes fonctionnant avec des débits effectifs différents et testés au sein d'une même enceinte.
3. Intégrer dans la composition de la matrice gazeuse modèle à la fois des COV de référence, idéalement le toluène et le formaldéhyde, afin de permettre des comparaisons entre différents types de matrice, mais aussi nécessairement des COV spécifiques de l'atmosphère dans laquelle le dispositif testé sera mis en œuvre afin de prendre en compte la spécificité de l'atmosphère traitée.
4. Evaluer l'évolution des performances des modules photocatalytiques testés à court et moyen termes (après une journée, une semaine, un mois de fonctionnement) et caractériser ainsi la tendance d'évolution des IP en fonctionnement du temps de vieillissement.

En termes de conception des dispositifs photocatalytiques de traitement des COV, le projet ETAPE recommande de :

1. Mettre en œuvre la plus grande surface de média photocatalytique possible en lien avec la vitesse débitante du système afin d'améliorer à la fois l'élimination des COV primaires et des sous-produits.
2. Privilégier des débits faibles (inférieurs à 50 m³/h) pour une géométrie donnée afin d'améliorer l'efficacité de traitement.
3. Privilégier une géométrie permettant d'augmenter le temps de contact entre le gaz et le média photocatalytique.

8. Valorisation du projet

Le projet ETAPE a fait l'objet d'une valorisation académique tout au long de son déroulement en fonction de l'avancée des travaux. A l'issue de la première année du projet, l'originalité du dispositif de la Tâche 2 (pièce expérimentale IRINA) a permis une valorisation académique de ce développement expérimental. Les résultats obtenus au cours des années 2 et 3 ont ensuite fait l'objet de valorisations.

8.1. Liste des communications orales relatives au projet ETAPE

8.1.1. Communications orales en congrès international

F. THEVENET, V. GAUDION, F. BATAULT, N. LOCOGE,
Calibration and validation of SIFT-MS : VOC measurements at ppb levels ?
European Symposium on Advances in SIFT-MS, Breda (Pays-Bas), February 3-4, 2014

F. THEVENET, P. HARB, N. LOCOGE,
Photocatalytic treatment of VOCs emitted during a real house-cleaning: performances and limitations
AOTs-22, Atlanta, USA, November 13-17, 2016

8.1.2. Communications orales en congrès national

F. THEVENET, L. SIVACHANDIRAN, P. HARB, V. GAUDION, N. QUILLE, N. LOCOGE,
Development, equipment and validation of a 40 m³ experimental room dedicated to indoor air studies,
Atmosfair 2015, Lyon, France, June 9-10, 2015

P. HARB, F. THEVENET, N. LOCOGE,
Evaluation de systèmes photocatalytiques commerciaux en conditions réelles : conséquences sur la qualité de l'air et l'évolution normative ?
Atmos'fair, Paris, 11-12 octobre 2016

F. THEVENET, M. VERRIELE, N. LOCOGE,
Pollution de l'air intérieur en milieu urbain : diagnostiquer et traiter,
Colloque la Chimie et les Grandes Ville, Maison de la Chimie, Paris , 9 novembre 2016

8.1.3. Communications orales au cours de journées techniques ou scientifiques

F. THEVENET, F. BATAULT, V. GAUDION, N. LOCOGE,
Etalonnage du spectromètre de masse SIFT et exemple d'application,
Colloque Analyse de Gaz, Ecole des Mines, Douai, France, 14 mai 2014

F. THEVENET, N. LOCOGE,
Reproduire et contrôler les conditions de l'air intérieur en laboratoire : IRINA (Innovative Room for Indoor Air studies)
Journée thématique validation et qualification des systèmes de mesures et de traitement de l'air, Lille, 31 mars 2016

8.2. Liste des communications par affiches relatives au projet ETAPE

8.2.1. Communications par affiches en congrès international

A. CARON, P. HARB, N. REDON, F. THEVENET, B. HANOUNE, P. CODDEVILLE,
Performances and limitations of electronic gas sensors to investigate an indoor air quality event : monitoring of VOC removal by a green wall,
Indoor Air, Gand, Belgique, 3-8 juillet 2016

P. HARB, F. THEVENET, N. LOCOGE,
Real Scale Assessment of Photocatalytic Air Purifier Impact on Indoor Air Quality during a House-Cleaning Activity,

9th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis Environmental Applications, Strasbourg, 12-17 juin, 2016

P. HARB, L. SIVACHANDIRAN, F. THEVENET, V. GAUDION, N. LOCOGE, The 40 m³ Innovative experimental Room for INdoor Air studies (IRINA): development, validation and operation, Indoor Air, Gand, Belgique, 3-8 juillet 2016

F. BATAULT, C. RAILLARD, V. HEQUET, F. THEVENET, N. LOCOGE, L. LE COQ, Study of physico-chemical mechanisms for modeling the influence of operating conditions in a PCO indoor air treatment device, 9th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications SPEA9, June 13-17, Strasbourg, France

V. HEQUET, V. MAROGA, C. RAILLARD, L. LE COQ, Stand-alone purification unit for indoor air quality improvement: Evaluation of photocatalytic commercial devices, 9th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications SPEA9, June 13-17, Strasbourg, France

8.2.2. Communications par affiches en congrès national

Ø

8.2.3. Communications par affiches au cours de journées techniques ou scientifiques

Ø

8.3. Liste des articles scientifique publiés relatifs au projet ETAPE

P. HARB, L. SIVACHANDIRAN, V. GAUDION, F. THEVENET, N. LOCOGE,
The 40 m³ Innovative experimental Room for Indoor Air studies (IRINA) : development and validations,
Chemical Engineering Journal, Vol 306, pp 568-578, 2016.
DOI: [dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.102](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.102)

F. BATAULT, V. HEQUET, C. RAILLARD, F. THEVENET, N. LOCOGE, L. LE COQ
How chemical and physical mechanisms enable the influence of the operating conditions in a photocatalytic indoor air treatment device to be modeled,
Chemical Engineering Journal 307 (2017) 766–775

9. Bibliographie

- ¹ M. Mosqueron, V. Nedellec, *Hiérarchisation sanitaire des paramètres mesurés dans les bâtiments par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur*. Rapport Final, (2002)
- ² M.A. Isabell, R.J. Stolzberg, L.K. Duffy, *Science of the Total Environment* 345 (2005) 31-40
- ³ C. Alméras, *Hiérarchisation des polluants dans l'environnement intérieur : mise à jour pour le cas des logements et extrapolation à d'autres environnements intérieurs*. Note de synthèse, (2010)
- ⁴ H. Destailats, M. Sleiman, D.P. Sullivan, C. Jacquiod, J. Sablayrolles, L. Mollins, *Appl. Catal. B : Env.* 128 (2012) 159-170
- ⁵ R.M. Jardim, W.F. Wilson, *Appl. Catal. B: Env.* 14 (1997) 57
- ⁶ O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004) 33-177
- ⁷ M. Barbeni, E. Pramauro, E. Pelizzetti, E. Borgarello, N. Serpone, *Chemosphere* 14 (1985) 95
- ⁸ C. Guillard, J.M. Herrmann, P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 85 (1995) 5210
- ⁹ P. Pichat, J. Disdier, C. Hoang-Van, D. Mas, G. Goutailler, C. Gaysse, *Catal. Today*, 63 (2000) 363-371
- ¹⁰ F. Thevenet, O. Guaitella, J.M. Herrmann, A. Rousseau, C. Guillard, *Appl. Catal. B: Env.*, 61 (2005) 62-72
- ¹¹ L. Peruchon, E. Puzenat, J.M. Herrmann, C. Guillard, *J. Photochem. Photobiol. Sci.* 8 (2009) 1040
- ¹² Y. Paz, *Appl. Catal. B : Env.* 99 (2010) 446-460
- ¹³ Norme XP B 44-013, Méthode d'essais et d'analyse pour la mesure d'efficacité de systèmes photocatalytiques pour l'élimination des composés organiques volatils (COV) / odeurs dans 'air intérieur en recirculation. AFNOR, 12-F (2009)
- ¹⁴ Norme XP B 44-200, Epurateurs d'air autonomes pour applications tertiaires et résidentielles, méthodes d'essais, performances intrinsèques. AFNOR, 05-F (2011)
- ¹⁵ Projet EPURATEUR3 : LHVP - Marie de Paris, EDF - R&D, CETIAT, Air&Bio, LASIE – La Rochelle, TERA-Environnement, Qualification énergétique et sanitaire des systèmes d'épuration intégrés aux réseaux de ventilation.
- ¹⁶ C.H. Ao, S.C. Lee, *Appl. Catal. B: Env.* 44 (2003) 191-205
- ¹⁷ C.H. Ao, S.C. Lee, C.L. Mak, L.Y. Chan, *Appl. Catal. B: Env.* 42 (2003) 119-219
- ¹⁸ A.T. Hodgson, H. Destailats, D.P. Sullivan, W.J. Fisk, *Indoor Air*, 17 (2007) 305-316
- ¹⁹ M. Sleiman, P. Conchon, C. Ferronato, J.M. Chovelon, *Appl. Catal. B: Env.* 86 (2009) 159-165
- ²⁰ O. Debono, F. Thevenet, P. Gravejat, V. Héquet, C. Raillard, L. Lecoq, N. Locoge, *Appl. Catal. B: Env.* 106 (2011) 600-608
- ²¹ O. Debono, F. Thevenet, P. Gravejat, V. Héquet, C. Raillard, L. Le Coq, N. Locoge, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 258 (2013) 17-29
- ²² Olivier Debono, Thèse de Doctorat, Oxydation photocatalytique de composés organiques volatils et suivi de leurs intermédiaires réactionnels : étude en réacteurs statique et dynamique à des concentrations typiques de l'air intérieur. LUNAM, ED SPIGA, 2011.
- ²³ <http://www.biowindgroup.com/>
- ²⁴ <http://www.air-sur.com/>
- ²⁵ S. Kirchner, J.F. Arenes, C. Cochet, M. Derbez, C. Duboudin, P. Elias, A. Gregoire, B. Jedor, B., J.P. Lucas, N. Pasquier, M. Pigneret, O. Ramalho, Campagne Nationale Logements : Etat de la Qualité de l'Air dans les Logements Français. *Rapport Final de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI)*, 2007.
- ²⁶ Décret n° 2011-1727 du 02/12/11 relatif aux valeurs-guides pour l'air intérieur pour le formaldéhyde et le benzène, *Journal Officiel* n°280 du 4 dec. 2011
- ²⁷ Directive 2008/50/CE du parlement européen et du conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe, *Journal Officiel Européen* du 11 Juin 2008
- ²⁸ N. Bonvallot, C. Mandin, P.A. Cabanes, F. Dor, Y. Le Moullec, J.U. Mulot, S. Kirchner, R. Alary, *Air Pur*, 74 (2008) 49-55
- ²⁹ B. Courtois, F. Diebold, A. Le Brech, D. Lafon, *INRS – Note Documentaires* 2239 (2005) 45-62

- ³⁰ S. Cassadou, I. Nicoulet, J. Noppe, M. Chiron, A. Rouhan, A. Barneaud, C. Bassi, L. Calovi, J.P. Vinot, H. Desqueyroux, V. Nedellec, *Direction Générale de la Santé*, (2004), 71 p.
- ³¹ A. Berrude, D. Cavereaux, L. Mosqueron, *Air Pur* 80 (2011) 31-38
- ³² C. Guillard, T.H. Bui, C. Felix, V. Moules, B. Lina, P. Lejeune, *Compte-Rendus Chimie*, 11 (2008) 107-113
- ³³ C. Marlay, G. Lognay, *Biotechnol. Agron. Soc. Environ.* 15 (2011) 611-622
- ³⁴ W.W. Nazaroff, C.J. Weschler, *Atmos. Environ.* , 38 (2004) 2841-2865
- ³⁵ P. Wolkoff, P.A. Clausen, C.K. Wilkins, G.D. Nielsen, *Indor Air*, 10 (2000) 82-91
- ³⁶ Marius. DUNCIANU, Thèse de Doctorat, Réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils. Université Lille 1 Sciences et Technologies - 20/04/2012
- ³⁷ S.C. Lee, B. Wang, B. *Atmos. Environ.* 38 (2004) 941-951
- ³⁸ S.O. Baek, R.A. & Jenkin, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 6583-6599
- ³⁹ T. Vu-Duc, C.K. Huynh, *Environ. Internat.* 15 (1989) 57-64
- ⁴⁰ S. Lee, S. Lam, H.K. Fai, *Build. & Environ.* 36 (2001) 837-842
- ⁴¹ H. Guo, F. Murray, S. Lee, S. Wilkinson, *Build. & Environ.* 39 (2004) 179-187
- ⁴² S. Langer, J. Moldanova, K. Arrhenius, E. Ljungstrom, L. Ekberg, *Atmos. Environ.* 42 (2008) 4149-4159.
- ⁴³ D. Paulsen, M. Dommen, A.S.H. Kalberer, R. prevot, M. Richter, M. Sax, E. Steinbacher, E. Weingerter, U. Baltensperger, *Environ. Sci. & Technol.* 39 (2005) 2668-2678
- ⁴⁴ Y.T. Huang, C.C. Chen, Y.K. Chen, C.M. Chiang, C.Y. Lee, *Build. & Environ.* 50 (2012) 135-140
- ⁴⁵ H. Destailats, M. Seiman, D.P. Sullivan, C. Jaquiot, J. Sableyrolles, L. Molins, *Appl. Catal. B: Environ.* 128 (2012) 159-170
- ⁴⁶ B.U. Lee, M. Yermakov, S.A. Grinshpun, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 4815-4823
- ⁴⁷ T. Miclo, (2013) Structure renfermant un compartiment technique et une chambre de mesure pour les polluants de l'air libérés par un élément d'aménagement intérieur. France, Brevet n° 2988844
- ⁴⁸ K. Sexton, L.M. Webber, S.B. Hayward, R.G. Sextro, *Environ. Internat.* 12 (1986) 351-362.
- ⁴⁹ R. Kuprov, Design and Characterization of a Human Exposure Chamber and Inversion Episodes in Salt Lake City, Utah. Brigham (2009)
- ⁵⁰ C. Isaxon, K. Dierschke, J.H. Pagels, A. Wierzbicka, A. Gudmundsson, J. Löndahl, I. Hagerman, M. Berglund, E. Assarsson, U.B. Andersson, B.A.G. Jönsson, J.K. Nojgaard, A. Eriksson, J. Nielsen, M. Bohgard, *J. Aerosol Sci.* 60 (2013) 55-66.
- ⁵¹ I. Hagerman, C. Isaxon, A. Gudmundsson, A. Wierzbicka, K. Dierschke, M. Berglund, J.H. Pagels, J. Nielsen, A. Assarsson, U.B. Andersson, *Atmos. Environ.* 88 (2014) 165-171
- ⁵² W.P.L. Carter et al., Development of a Next-Generation Environmental Chamber Facility for Chemical Mechanism and VOC Reactivity Research, (2005) United States Environmental Protection Agency
- ⁵³ D. Moschandreas, S. Choi, *Environ. Internat.* 22 (1996) 149-158
- ⁵⁴ J. Koffi, Analyse multicritère des stratégies de ventilation en maisons individuelles (2009) Université de La Rochelle
- ⁵⁵ K. Arrhenius, *SP Indoor Air Chemistry Group* : <http://www.sp.se/en/index/research/indoorair>
- ⁵⁶ P. Wolkoff, S.K. Kjaergaard, *Environ. Internat* 33 (2007) 850-857
- ⁵⁷ P. Coddeville, N. Locoge, J.C. Galloo, MERA report: Determination of organic compounds levels at Donon station, Ecole des Mines, France, 1998

10. Index des tableaux et figures

Tableaux ⁽ⁱ⁾

Tableau 1 : Composition de la matrice gazeuse modèle « air intérieur standard »	11
Tableau 2 : Composition de la matrice gazeuse modèle « air intérieur zone urbaine»	11
Tableau 3 : Composition initiale de la matrice gazeuse modèle «air intérieur hospitalier»	12
Tableau 4 : Composition initiale de la matrice gazeuse modèle « air intérieur bâtiment bois »	13
Tableau 5 : Synthèse des caractéristiques des épurateurs d'air photocatalytiques présents sur le marché en 2013	17
Tableau 6 : Liste des systèmes de traitement photocatalytiques retenus pour être testés suivant la norme XP B 44 013	20
Tableau 7 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en m ³ /h pour chacun des COV testés suivant la norme XP B 44 013 en présence du dispositif DPA Mono (Biowind)	21
Tableau 8 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en m ³ /h pour chacun des COV testés suivant la norme XP B 44 013 en présence du dispositif Photopur (Alcion).....	21
Tableau 9 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en m ³ /h pour chacun des COV testés suivant la norme XP B 44 013 en présence du dispositif Germi-R75 (UVGermi).....	22
Tableau 10 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en m ³ /h pour chacun des COV testés suivant la norme XP B 44 013 en présence du dispositif Photopur (Alcion).....	22
Tableau 11 : Liste des COV injectés sous forme liquide dans la chambre expérimentale IRINA pour sa validation et volumes injectés correspondant à une concentration de 100 ppb dans la pièce expérimentale.....	33
Tableau 12 : Principales réactions d'ionisation du spectromètre de masse SIFT et masses formées pour une molécule de masse M, en unité de masse atomique (a.m.u)	34
Tableau 13 : Limites de détection du spectromètre de masse SIFT (SIFT-MS).....	35
Tableau 14 : Liste des COV injectés simultanément dans la pièce expérimentale IRINA, concentrations maximales théoriques et concentrations maximales mesurées	41
Tableau 15 : Composition des bouteilles commerciales certifiées et concentration pour chaque polluant	63
Tableau 16 : Paramètres du système analytique TD/GC/FID/MS	66
Tableau 17 : Etalonnage par TD/GC/FID/MS des COVs des mélanges 1 à 4	67
Tableau 18 : Comparaison des courbes d'étalonnage d'un composé présent dans plusieurs mélanges	67
Tableau 19 : Etalonnage par TD/GC/FID/MS des intermédiaires réactionnels (ND : non détecté).....	67
Tableau 20 : Conditions analytique pour le suivi HPLC/UV	68
Tableau 21 : Données de l'étalonnage par HPLC/UV du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde	68
Tableau 22 : Liste des COV injectés dans le banc expérimental et concentrations initiales pour le premier test de dégradation de la matrice « air intérieur standard ».....	74
Tableau 23 : Liste des COV injectés dans la boucle dynamique et concentrations initiales pour les tests de dégradation de la matrice « air intérieur standard ».....	74

Tableau 24 : Liste des COV injectés dans la boucle dynamique et concentrations initiales pour les tests de dégradation de la matrice « air intérieur urbain »	76
Tableau 25 : Liste des COV injectés dans la boucle dynamique et concentrations initiales pour les tests de dégradation de la matrice « air intérieur hospitalier »	78
Tableau 26 : Liste des COV injectés dans la boucle dynamique et concentrations initiales pour les tests de dégradation de la matrice « air intérieur bâtiment bois »	79
Tableau 27 : Taux de minéralisation et constantes cinétiques d'ordre 1 de dégradation du toluène pour les quatre matrices	81
Tableau 28 : Liste des COV injectés dans la boucle dynamique et concentrations initiales pour les tests de dégradation de la matrice « air intérieur standard »	86
Tableau 29 : Liste des COV injectés dans la boucle dynamique et concentrations initiales pour les tests de dégradation de la matrice « air intérieur urbain » dans le cas de la configuration plane	88
Tableau 30 : Liste des COV injectés dans la boucle dynamique et concentrations initiales pour les tests de dégradation de la matrice « air intérieur hospitalier » dans le cas de la configuration plane	90
Tableau 31 : Liste des COV injectés dans la boucle dynamique et concentrations initiales pour les tests de dégradation de la matrice « air intérieur bâtiment bois » dans le cas de la configuration plane	92
Tableau 32 : Taux de minéralisation et constantes cinétiques d'ordre 1 de dégradation du toluène pour les quatre matrices dans le cas de la géométrie plane	94
Tableau 33 : Constantes cinétiques d'ordre 1 de dégradation du toluène pour les quatre matrices dans le cas de la géométrie plane et cylindrique	96

Figures⁽ⁱ⁾

Figure 1 : Organigramme du projet ETAPE et découpage en tâches.....	14
Figure 2 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en m ³ /h déterminés pour chacun des COV suivant la norme XP B 44 013 en présence des quatre systèmes de traitement testés : (1) DPA Mono par Biowind, (2) Photopur par Alcion, (3) Germi R75 par UVGermi, et (4) Takkair 50 par AirSûr	23
Figure 3 : Distribution en volume (m ³) des chambres expérimentales recensées.....	26
Figure 4 : Distribution des chambres expérimentales recensées dans la littérature en fonction du matériau utilisé pour leur revêtement intérieur	26
Figure 5 : Distribution des chambres recensées en fonction de leur mode d'utilisation 'ouvert' ou 'fermé'.	27
Figure 6 : Comparaison de l'évolution du logarithme népérien des concentrations d'un gaz traceur et d'un COV (ln([C])), le COV présente ici une perte non nulle sur les parois de la chambre expérimentale considérée, le taux de perte peut être évalué par l'écart entre les pentes des deux droites	28
Figure 7 : Distribution des valeurs de taux de renouvellement d'air (h ⁻¹) des chambres expérimentales recensées (mode ouvert et mode fermé) pour lesquelles ce paramètre est caractérisé.....	29
Figure 8 : Schéma d'ensemble et dimensions principales de la pièce expérimentale IRINA développée par Mines Douai	31

Figure 9 : Photographie de l'intérieur de la chambre expérimentale IRINA, les parois sont revêtues de feuilles d'aluminium	31
Figure 10 : Evolution de la température et de l'humidité absolue au sein de la pièce expérimentale IRINA en fonction du temps pour une consigne de 17,5°C imposée au climatiseur	32
Figure 11 : Evolution du logarithme népérien de la concentration en CO ₂ dans la chambre expérimentale IRINA au cours de la détermination du taux de renouvellement d'air de la chambre à l'issue de son aménagement, le taux de renouvellement d'air minimal obtenu est de $0,15 \pm 0,02 \text{ h}^{-1}$	33
Figure 12 : Schéma de principe du spectromètre de masse SIFT, indiquant les ions formés dans le cas de l'ionisation d'une molécule X de masse M par le précurseur H ₃ O ⁺	34
Figure 13 : Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) des COV carbonylés et hydrocarbures résiduels présents dans la pièce expérimentale IRINA (niveaux de blancs), T° = 20 °C, RH = 55%	37
Figure 14 : Evolution des concentrations en toluène et en acétone dans la pièce expérimentale IRINA en fonction du temps, avant, pendant et après les injections des COV (T° = 20 °C, RH = 55 %), les temps auxquels les COV ont été injectés sont repérés par des flèches	38
Figure 15 : Evolution du logarithme népérien des concentrations en acétone et en toluène en fonction du temps dans la pièce expérimentale IRINA (T° = 20 °C, RH = 55%)	38
Figure 16 : Mesure des concentrations en toluène et en acétone en trois points différents de la pièce expérimentale IRINA, 150 secondes après leur injection sous forme liquide (T° = 20 °C, RH = 55%)	39
Figure 17 : Comparaison des concentrations maximales mesurées directement après les injections liquides individuelles des COV dans la pièce expérimentale IRINA avec leurs concentrations maximales attendues (T° = 20 °C, RH = 55%)	40
Figure 18 : Comparaison des taux de disparition des COV injectés individuellement dans la pièce expérimentale IRINA avec les taux de renouvellement d'air de la pièce déterminés par co-injection de CO ₂ avec chaque COV (T° = 20 °C, RH = 55%)	40
Figure 19 : Comparaison des taux de disparition des 5 COV injectés simultanément dans la pièce expérimentale IRINA avec les taux de disparition déterminés lors des injections individuelles de COV (T° = 20 °C, RH = 55%)	41
Figure 20 : Déclins naturels et déclins en présence des systèmes de traitement, exprimés en h ⁻¹ et déterminés dans la pièce expérimentale IRINA pour chaque COV de la matrice standard	45
Figure 21 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) calculés suivant la norme XP B 44 013 à l'issue du traitement de la matrice standard dans la pièce expérimentale IRINA par les deux systèmes retenus	45
Figure 22 : Valeurs des IP (Indice de Performance) calculés à l'issue du traitement de la matrice standard dans la pièce expérimentale IRINA par les deux systèmes retenus	46
Figure 23 : Déclins naturels et déclins en présence des systèmes de traitement, exprimés en h ⁻¹ et déterminés dans la pièce expérimentale IRINA pour chaque COV de la matrice urbaine	48
Figure 24 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) calculés suivant la norme XP B 44 013 à l'issue du traitement de la matrice urbaine dans la pièce expérimentale IRINA par les deux systèmes retenus	49
Figure 25 : Valeurs des IP (Indice de Performance) calculés à l'issue du traitement de la matrice urbaine dans la pièce expérimentale IRINA par les deux systèmes retenus	49

Figure 26 : Evolution de la concentration en acétone dans la pièce expérimentale IRINA en fonction du temps au cours du traitement de la matrice urbaine par le système UVGermi	50
Figure 27 : Comparaison des CADR (m^3/h) du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde calculés à l'issue du traitement des matrices standard et urbaine par le système AirSûr dans la pièce expérimentale IRINA	50
Figure 28 : Comparaison des CADR (m^3/h) du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde calculés à l'issue du traitement des matrices standard et urbaine par le système UVGermi dans la pièce expérimentale IRINA.....	51
Figure 29 : Déclins naturels et déclins en présence des systèmes de traitement, exprimés en h^{-1} et déterminés dans la pièce expérimentale IRINA pour chaque COV de la matrice air hospitalier	52
Figure 30 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) calculés suivant la norme XP B 44 013 à l'issue du traitement de la matrice air hospitalier dans la pièce IRINA par les deux systèmes retenus	52
Figure 31 : Valeurs des IP (Indice de Performance) calculés à l'issue du traitement de la matrice air hospitalier dans la pièce expérimentale IRINA par les deux systèmes retenus.....	53
Figure 32 : Comparaison des CADR (m^3/h) du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde calculés à l'issue du traitement des matrices standard et air hospitalier par le système AirSûr dans la pièce expérimentale IRINA	54
Figure 33 : Comparaison des CADR (m^3/h) du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde calculés à l'issue du traitement des matrices standard et urbaine par le système UVGermi	55
Figure 34 : Déclins naturels et déclins en présence des systèmes de traitement, exprimés en h^{-1} et déterminés dans la pièce expérimentale IRINA pour chaque COV de la matrice bois	56
Figure 35 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) calculés suivant la norme XP B 44 013 à l'issue du traitement de la matrice bois dans la pièce expérimentale IRINA par les deux systèmes retenus	56
Figure 36 : Valeurs des IP (Indice de Performance) calculés à l'issue du traitement de la matrice bois dans la pièce expérimentale IRINA par les deux systèmes retenus	57
Figure 37 : Evolution de la concentration en acétone dans la pièce expérimentale IRINA en fonction du temps au cours du traitement de la matrice bois par le système UVGermi.....	58
Figure 38 : Comparaison des CADR (m^3/h) du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde calculés à l'issue du traitement des matrices standard et bois par le système AirSûr dans la pièce expérimentale IRINA.....	58
Figure 39 : Comparaison des CADR (m^3/h) du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde calculés à l'issue du traitement des matrices standard et urbaine par le système UVGermi dans la pièce expérimentale IRINA.....	59
Figure 40 : Comparaisons des valeurs de CADR (m^3/h) du toluène lorsque ce COV est traité seul (Individuel) ou au sein de chacune des quatre matrices modèles : a/ par le système UVGermi et b/ par le système AirSûr	60
Figure 41 : Comparaisons des valeurs de CADR (m^3/h) du formaldéhyde lorsque ce COV est traité seul (Individuel) ou au sein de chacune des quatre matrices modèles : a/ par le système UVGermi et b/ par le système AirSûr.....	61
Figure 42 : Schéma du banc expérimental photocatalytique avec boucle de recirculation	63
Figure 43 : Banc de génération d'air à humidité contrôlée et concentrations et teneurs en COV contrôlées	64
Figure 44 : Schéma de principe du banc expérimental photocatalytique avec boucle de recirculation et équipement associé pour la génération d'air contrôlé et pour le suivi analytique.....	64
Figure 45 : Gradient d'élution utilisé lors de l'analyse par HPLC-UV.....	68
Figure 46 : Photographies de l'épurateur et des différentes parties composant l'épurateur	71

Figure 47 : Principe de fonctionnement de l'épurateur UV Germi	71
Figure 48 : Schéma de la boucle dynamique avec le module photocatalytique de l'épurateur intégré dans la partie réacteur	71
Figure 49 : Photographie de la boucle dynamique avec le module photocatalytique de l'épurateur intégré dans la partie réacteur	72
Figure 50 : Mesure de la vitesse de l'air à l'entrée de l'épurateur	72
Figure 51 : Points de mesure de la vitesse de l'air	72
Figure 52 : Suivi de la concentration en acétone, heptane et toluène lors de l'homogénéisation du pilote ; étanchéité du système, NB : acétone (losange rouge foncé), heptane (carré noir), toluène (triangle bleu foncé)	73
Figure 53 : Suivi de la concentration en acétaldéhyde et en formaldéhyde lors de l'homogénéisation du pilote ; étanchéité du système NB : formaldéhyde (losange rouge foncé), acétaldéhyde (carré noir)	73
Figure 54 : Suivi de la diffusion du CO ₂ entrant dans le banc expérimental de laboratoire avec boucle de recirculation	74
Figure 55 : Cinétiques de dégradation des composés initiaux de la matrice « air intérieur standard »	75
Figure 56 : Evolution de la concentration en CO ₂ en phase gazeuse lors de la dégradation de la matrice « Air intérieur standard »	76
Figure 57 : Cinétiques de dégradation des composés initiaux de la matrice « air intérieur urbain »	77
Figure 58 : Evolution de la concentration en CO ₂ en phase gazeuse lors de la dégradation de la matrice « Air intérieur urbain »	77
Figure 59 : Cinétiques de dégradation des composés initiaux de la matrice « air intérieur hospitalier »	78
Figure 60 : Evolution de la concentration en CO ₂ en phase gazeuse lors de la dégradation de la matrice « Air intérieur hospitalier »	79
Figure 61 : Cinétiques de dégradation des composés initiaux de la matrice « air intérieur bâtiment bois »	80
Figure 62 : Evolution de la concentration en CO ₂ en phase gazeuse lors de la dégradation de la matrice « Air intérieur bâtiment bois »	81
Figure 63 : Comparaison des valeurs des constantes cinétiques d'ordre 1 en min ⁻¹ pour la dégradation du toluène dans les quatre matrices.	82
Figure 64 : Cinétiques de dégradation de l'acétaldéhyde (a) et du formaldéhyde (b) pour les quatre matrices	82
Figure 65 : Comparaison des valeurs des constantes cinétiques d'ordre 0 en ppb.min ⁻¹ pour la dégradation de l'acétone dans les matrices « Air intérieur standard » et « Air intérieur bâtiment bois »	83
Figure 66 : Influence du débit sur la dégradation du toluène (a), de l'heptane (b), du formaldéhyde (c), de l'acétone (d) et du formaldéhyde (e) dans le cas de la matrice « Air intérieur standard »	84
Figure 67 : Schématisation d'un module photocatalytique avec média plan	85
Figure 68 : Exemple de mise en œuvre d'un média photocatalytique plissé	86
Figure 69 : Schématisation de mise en œuvre d'un média photocatalytique cylindrique	86
Figure 70 : Cinétiques de dégradation des composés initiaux de la matrice « air intérieur standard » dans le cas du média plan	87
Figure 71 : Cinétiques de dégradation du toluène dans la matrice « air intérieur standard » pour la géométrie cylindrique et la géométrie plane	88

Figure 72 : Evolution de la concentration en CO ₂ en phase gazeuse lors de la dégradation de la matrice « Air intérieur standard » dans le cas de la configuration plane	88
Figure 73 : Cinétiques de dégradation des composés initiaux de la matrice « air intérieur urbain » dans le cas de la configuration plane	89
Figure 74 : Evolution de la concentration en CO ₂ en phase gazeuse lors de la dégradation de la matrice « Air intérieur urbain » dans le cas de la configuration plane	90
Figure 75 : Cinétiques de dégradation des composés initiaux de la matrice « air intérieur hospitalier » pour le média plan	91
Figure 76 : Cinétique de formation et de dégradation de l'acétone pour la matrice « air intérieur hospitalier » dans le cas de la configuration plane	92
Figure 77 : Cinétiques de dégradation des composés initiaux de la matrice « air intérieur bâtiment bois » dans le cas de la configuration plane	93
Figure 78 : Evolution de la concentration en CO ₂ en phase gazeuse lors de la dégradation de la matrice « Air intérieur bâtiment bois » dans le cas de la configuration plane	93
Figure 79 : Comparaison des cinétiques de dégradation du toluène dans les quatre matrices pour la configuration plane	94
Figure 80 : Cinétiques de dégradation de l'acétaldéhyde (a) et du formaldéhyde (b) pour les quatre matrices dans le cas de la configuration plane	95

11. Liste des abbréviations

BBC	bâtiment basse consommation
RT	réglementation thermique
QAI	qualité de l'air intérieur
CSTB	centre scientifique et technique du bâtiment
OQAI	observatoire de la qualité de l'air intérieur
COV	composé organique volatile
BTEX	benzène, toluène, éthylbenzène, xylène
AOS	aérosol organique secondaire
UV	ultraviolet
CADR	clean air delivery rate (débit d'air épuré)
IRINA	innovative room for indoor air studies (pièce innovante pour l'étude de l'air intérieur)
SIFT-MS	selected ion flow tube mass spectrometer (spectromètre de masse à ionisation chimique spécifique et tube à écoulement)
HPLC	chromatographie en phase liquide haute pression
TD	thermodésorbeur
GC	chromatographe en phase gazeuse
FID	détecteur à ionisation de flamme
MS	spectromètre de masse
DNPH	dinitrophénylhydrazine
IP	indice de performance
a.m.u.	unité de masse atomique

L'ADEME EN BREF

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) participe à la mise en œuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable. Elle met ses capacités d'expertise et de conseil à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public, afin de leur permettre de progresser dans leur démarche environnementale. L'Agence aide en outre au financement de projets, de la recherche à la mise en œuvre et ce, dans les domaines suivants : la gestion des déchets, la préservation des sols, l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables, la qualité de l'air et la lutte contre le bruit.

L'ADEME est un établissement public sous la tutelle conjointe du ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie, et du ministère de l'Éducation nationale, de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.



ADEME
20, avenue du Grésillé
BP 90406 | 49004 Angers Cedex 01

www.ademe.fr