



HAL
open science

Matériaux nanocomposites sur supports céramiques pour l'assainissement de l'air intérieur

Aliénor Dutheil de La Rochère

► **To cite this version:**

Aliénor Dutheil de La Rochère. Matériaux nanocomposites sur supports céramiques pour l'assainissement de l'air intérieur. Matériaux. IMT - MINES ALES - IMT - Mines Alès Ecole Mines - Télécom, 2019. Français. NNT: . tel-02524042v1

HAL Id: tel-02524042

<https://hal.science/tel-02524042v1>

Submitted on 30 Mar 2020 (v1), last revised 25 Aug 2020 (v2)

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.



THÈSE EN VUE DE L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR DE L'IMT - MINES ALÈS

Présentée par Aliénor DUTHEIL DE LA ROCHÈRE

Le 13 décembre 2019

Matériaux nanocomposites sur supports céramiques pour l'assainissement de l'air intérieur

École doctorale : Sciences Chimiques Balard

Spécialité : Chimie et Physicochimie des Matériaux

Unité de recherche : Centre des Matériaux des Mines d'Alès

Président du jury : M João VIEGAS

M Alexei EVSTRATOV	C2MA - IMT MINES ALES	Directeur de thèse
M José-Marie LOPEZ-CUESTA	C2MA - IMT-Mines Alès	Co-directeur de thèse
Mme Sandrine BAYLE	LGEI - IME-Mines Alès	Encadrante
Mme Stéphanie LAMBERT	Université de Liège	Rapportrice
M Christophe COLBEAU-JUSTIN	Laboratoire de Chimie Physique - Université Paris-Sud	Rapporteur
M João VIEGAS	Laboratório Nacional de Engenharia Civil	Examinateur
Mme Nathalie LIDGI-GUIGUI	CSPBAT - Université Paris 13	Examinatrice



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER



*À la recherche de la vérité
et aux chemins qui y mènent.*



Remerciements

Merci en premier lieu aux rapporteurs et examinateurs qui ont accepté d'évaluer ce travail. Merci à M. Viegas de venir de Lisbonne pour m'écouter conter mes travaux et représenter par la même occasion avec M. Colbeau-Justin les partenaires du projet NANOGUARD2AR. Échanger avec vous deux pendant le projet fut un plaisir et je suis contente de pouvoir vous présenter l'aboutissement de mes travaux. Merci à Mme Lidgi-Guigui d'avoir répondu à mon appel sur les réseaux sociaux et d'avoir témoigné un intérêt à mon sujet d'étude et merci enfin à Mme Lambert d'avoir accepté de venir en apprendre plus sur mes travaux après m'avoir vu en présenter une partie à Londres en octobre 2018. De ce congrès il me reste surtout nos échanges et le fait que grâce à vous j'ai franchement hésité à reconsidérer ma position sur le fait de continuer ou non en post-doc.

Les travaux présentés dans ce manuscrit n'auraient jamais vu le jour sans leur instigateur, M. Alexis Evstratov. Mes remerciements lui sont donc adressés, pour ce sujet ambitieux et intéressant mais également pour le fait de m'avoir fait confiance pour le traiter au mieux.

Mes remerciements suivants vont en toute logique à mes collègues d'équipe, Lionel qui a su transformer des dessins sur des bouts de papier en unité de tests ou en porte-échantillons, Valentin qui en plus de me fixer par son exemple un calendrier à tenir a toujours pris le temps pour discuter quand j'en avais besoin et Romain pour l'épopée portugaise à laquelle tu as donné de ton temps bien que les expériences menées soient très loin de ton domaine de prédilection. Merci à vous trois !

Cette thèse s'inscrit dans un cadre dépassant l'enceinte de mon laboratoire puisqu'elle découle du projet NANOGUARD2AR, projet de type RISE promu par les actions Marie Skłodowska-Curie au sein du programme-cadre de recherche de l'Union Européenne Horizon 2020. Derrière ces appellations se cachent des financements et des hommes sans qui cette thèse n'aurait jamais existé. Merci donc à la Commission Européenne et à tous les membres et coordinateurs du projet qui ont contribué plus ou moins directement à l'existence de ces travaux.

Merci également à tous ceux qui ont donné de leurs temps pour qu'avance ce projet. En premier lieu mes encadrants : Mme Sandrine Bayle dont je ne compte plus les heures passées à m'aider que ce soit pour le pan microbiologique des travaux ou pour la correction de ce manuscrit et mon co-directeur M. José-Marie Lopez-Cuesta qui malgré toutes ses responsabilités a pris le temps de

Remerciements

mener des réunions sur mon avancement et de relire chacun de mes écrits. Ensuite j'aimerais remercier M. Jean-Claude Roux pour le temps et la patience dépensés à obtenir les images MEBE-BSE et les spectres EDS qui se trouvent dans ce manuscrit. Merci de m'avoir permis de voir mes matériaux et de les analyser. Je me dois également de remercier M. Gwenn Le Saout pour les analyses DRX effectuées, ce n'était pas la plus grande partie de mes analyses mais c'était précieux de pouvoir y avoir recours au besoin. Une partie des travaux présentés dans cette thèse ont été réalisés dans les locaux d'Ar Diagnostic à Faro. Merci à Pedro Zaragoza pour m'avoir accueillie et pour être la preuve vivante que la collaboration internationale peut être extrêmement fructueuse. Merci enfin à celles qui ont assuré toute la partie administrative, invisible mais nécessaire, qui se cache derrière tout travail scientifique : Mme Solange Madec sans qui le C2MA s'effondrerait tel un château de cartes au vent et Mme Sylvie Beuhorry qui s'est chargée de superviser mes déplacements de longue durée chez les divers partenaires du projet.

Personne ne comprend mieux ce que peut vivre un doctorant qu'un autre doctorant. Alors je tiens à remercier mes compagnons de fortune ou d'infortune qui par leur présence et leurs bons mots ont adouci les rugosités de ces trois années. Au registre des anciens ou presque anciens, merci à Michaël, Adrien, Valentin à nouveau et à mes « camarades de promo » Charles et Julien au C2MA, Émilie et Thibault au LGEI, Maxime à Toulouse. Merci et bon courage aussi à ceux qui ont encore un peu de chemin à faire avant d'obtenir le précieux sésame et le droit de se faire appeler docteur : Aurélie (j'espère que je pourrai être là à ta soutenance), Nathan (n'oublie pas de dormir la nuit), Nicolas, Bob, Ayoub, Billy, Antonin, Angélique, Rachel, Haithem, Léa, Kubra, Léa, Lucie, Amel, Youssef, Gisèle, Valentin, Estelle, Lionel, Nour, Mathieu, Frank, Quentin, Adrien qui vient d'arriver et tous ceux que j'oublie et qui me pardonneront j'espère.

Merci aussi à ceux qui par-delà les frontières du laboratoire m'ont souvent aidée à prendre du recul. Merci à Tania Louis pour savoir remettre les choses en perspective, merci à Armance Gelaude pour l'envoi régulier de petits mots de soutien quand j'en avais besoin. Merci de façon plus générale au Café des sciences pour être un formidable « lieu » d'échanges et pour m'avoir involontairement fait prendre des vacances à un moment où j'en avais vraiment besoin.

La thèse n'étant pas un parcours de santé, je tiens également à remercier trois figures de l'ombre sans lesquelles je ne suis pas certaine que j'aurais pu mener à terme cette thèse. Merci donc au Dr. Leyssenne, au Dr. Filliette et à Mme Brochot. En général, je remercie mes médecins de leur bon travail en n'allant plus les voir mais ayant une occasion de le faire de façon un peu plus explicite, je tenais à en profiter pour vous (re)dire merci.

Je vais avoir du mal à faire une liste exhaustive de toutes les personnes qui de fil en aiguille ont mené au fait que je fasse une thèse en chimie et physico-chimie des matériaux, je vais donc me limiter aux trois les plus importantes. Je dois une bonne partie de mon goût pour la chimie à Florian

Remerciements

Kersaudy. Je n'ai aucune idée du tour qu'aurait pris ma vie si nous n'avions pas été dans la même classe en 4^{ème} et je n'ai pas vraiment envie de le savoir. Merci à toi. Par ailleurs, j'ai profité dans mes choix d'études d'une très grande liberté et si aucun de mes parents n'est chimiste ou ingénieur, cela ne m'a jamais empêché d'explorer la voie que je crois être la mienne. Merci donc à mes parents de m'avoir laissé grandir avec l'idée que je pourrais faire ce que je voudrais, à condition d'y exceller tout de même, et ce même si ma vocation n'était clairement pas la vôtre.

Les derniers remerciements me sont les plus difficiles à formuler. J'ai tenté le retournement de proverbe (« derrière chaque grande femme se cache un homme »), la métaphore filée de la navigation (à travers les tempêtes de la prépa, les côtes rocheuses de la thèse, etc.), mais rien dans la littérature ne fournit de mode d'emploi sur comment remercier quelqu'un qui vous apporte autant. Alors je laisse tomber les figures de style pour remercier celui que j'ai l'honneur quotidien d'appeler mon époux (oups, une périphrase). Pierre-Marie, merci d'être aussi parfaitement toi. Merci de ton soutien au cours des trois dernières années et même avant, quand je m'interrogeais sur le fait de m'engager dans une thèse qui comportait dans ses conditions des déplacements de plusieurs mois loin de la France et donc loin de toi. Merci de m'avoir rappelé à maintes reprises que ma vie ne s'arrêtait pas à mon travail et d'avoir fait que le quotidien demeure extraordinaire.

Remerciements



Table des matières

<i>Remerciements</i>	4
<i>Table des matières</i>	8
<i>Introduction générale</i>	12
<i>Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art</i>	14
I.1. Microorganismes et air intérieur	15
I.1.1 Généralités	15
I.1.2 Les microorganismes de l'air intérieur	17
I.1.3 Risques sanitaires et réglementations	26
I.2. Systèmes pour la désinfection de l'air intérieur	29
I.2.1 La filtration haute performance	29
I.2.2 Le traitement thermique.....	32
I.2.3 Traitement par ionisation.....	33
I.2.4 Traitement par plasma	34
I.2.5 Photocatalyse	36
I.2.6 Espèces oxydantes non photocatalytiques	38
I.2.7 Métaux et ions métalliques	40
I.2.8 Structures abrasives	43
I.3 Evaluation des propriétés germicides d'un matériau	44
I.3.1 Tests en conditions aqueuses	45
I.3.2 Tests avec un air synthétique chargé en bioaérosols	48
I.3.3 Utilisation d'air ambiant pour l'évaluation des propriétés germicides d'un matériau	51
Conclusion	56
Références :	57

Chapitre II : Objectifs de recherche et méthodes expérimentales.....	82
II.1 Objectifs de recherche _____	83
II.2 Matériaux et procédés de synthèse _____	85
II.2.1 Composite à surface oxydante MnO ₂ /AlPO ₄ /γ-Al ₂ O ₃	86
II.2.2 Composite à surface mécaniquement abrasive ZnO/γ-Al ₂ O ₃	87
II.2.3 Composite Ag/ZnO/γ-Al ₂ O ₃	88
II.2.4 Composite Ag/TiO ₂ /AlPO ₄ /γ-Al ₂ O ₃	89
II.2.5 Matériau à base d'oxyde de zinc (DIPE).....	90
II.3 Caractérisation physico-chimique des matériaux _____	91
II.3.1 Microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE).....	91
II.3.2 Analyse dispersive en énergie (EDS).....	92
II.3.3 Analyse de surface spécifique et de porosité (BET-BJH).....	93
II.3.4 Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	94
II.4 Caractérisation des propriétés germicides des matériaux _____	95
II.4.1 Tests de zone d'inhibition.....	95
II.4.2 Tests en conditions dynamiques : unité pilote développée au C2MA.....	98
II.4.3 Tests en conditions dynamiques en système ouvert.....	104
II.4.4 Tests en conditions dynamiques avec rideau d'air.....	108
Références_____	111
Chapitre III : Propriétés physico-chimiques et potentiel germicide des matériaux développés.....	114
III.1 Caractéristiques physico-chimiques _____	115
III.1.1 Billes non modifiées de gamma-alumine.....	115
III.1.2 Composite intermédiaire AlPO ₄ /γ-Al ₂ O ₃	118
III.1.3 Composite à surface oxydante MnO ₂ /AlPO ₄ /γ-Al ₂ O ₃	120
III.1.4 Composite à surface mécaniquement abrasive ZnO/γ-Al ₂ O ₃	124
III.1.5 Composite Ag/ZnO/γ-Al ₂ O ₃	127
III.1.6 Composite intermédiaire TiO ₂ /AlPO ₄ /γ-Al ₂ O ₃	130
III.1.7 Composite Ag/TiO ₂ /AlPO ₄ /γ-Al ₂ O ₃	132
III.1.8 Matériau à base d'oxyde de zinc (DIPE).....	134

III.2 Potentiel antimicrobien des matériaux en conditions statiques	137
III.2.1 Tests de zone d'inhibition contre E. coli.....	137
III.2.2 Tests de zone d'inhibition contre B. atrophaeus	139
III.2.3 Tests de zone d'inhibition contre A. versicolor	141
III.3 Tests en conditions dynamiques : unité pilote développée au sein du C2MA	143
III.3.1 Influence de la vitesse linéaire de l'air sur la sédimentation	143
III.3.2 Influence de la présence d'un matériau dans le circuit	144
III.3.3 Comportement des matériaux avec une vitesse linéaire d'air de 0,2 m/s	145
III.3.4 Comportement des matériaux avec une vitesse linéaire d'air de 0,4 m/s	147
III.3.5 Comportement des matériaux avec une vitesse linéaire d'air de 0,7 m/s	150
III.3.6 Comportement des matériaux avec une vitesse linéaire d'air de 1 m/s	152
III.3.7 Comportement des matériaux avec une vitesse linéaire d'air de 2 m/s	153
III.3.8 Comportement des matériaux avec une vitesse linéaire d'air de 4 m/s	154
III.3.9 Synthèse de l'évaluation du potentiel anti microbien des matériaux.....	155
Conclusion	156
Références	158
Chapitre IV : Évaluation du potentiel germicide en système dynamique ouvert.....	164
IV.1 Tests en conditions dynamiques avec biocollecteur par impaction solide	165
IV.1.1 Etude du système de traitement photocatalytique.....	165
IV.1.2 Etude des billes MnO ₂ /AlPO ₄ /γ-Al ₂ O ₃ et ZnO/γ-Al ₂ O ₃	170
IV.2 Tests en conditions dynamiques avec rideau d'air	175
IV.2.1 Courbes de décroissance.....	175
IV.2.2 Estimation de l'efficacité de traitement.....	176
IV.3 Hypothèses établies sur les mécanismes d'action des matériaux actifs appliqués	179
IV.3.1 Billes MnO ₂ /AlPO ₄ /γ-Al ₂ O ₃	179
IV.3.2 Billes ZnO/γ-Al ₂ O ₃	185
IV.3.3 Billes Ag/TiO ₂ /AlPO ₄ /γ-Al ₂ O ₃ et billes Ag/ZnO/γ-Al ₂ O ₃	187
Conclusion	189
Références	190

<i>Conclusion générale et perspectives</i>	196
<i>Annexes</i>	200
Annexe 1 : Membres du projet NANOGUARD2AR _____	202
Annexe 2 : classification IUPAC des courbes de physisorption des gaz _____	204
Annexe 3 : Influence du support sur les structures d'argent obtenues par dépôt photochimique _____	210
<i>Productions scientifiques et actions de rayonnement</i>	216
<i>Table des figures</i>	220
<i>Liste des tableaux</i>	226
<i>Acronymes</i>	228



Introduction générale

Dans les pays développés, la population passe aujourd'hui plus de 85% de son temps en intérieur. Cela représente, par personne, plus de 10 000 litres d'air respirés chaque jour en intérieur. Or, cet air peut être vecteur de microorganismes responsables de maladies (*Mycobacterium tuberculosis*, *Streptococcus pneumoniae*, etc.) ou de composants nuisibles à la santé humaine (composés organiques volatils, formaldéhyde, oxydes d'azote, particules fines, etc.). L'OMS estime ainsi qu'en 2016, 3,8 millions de morts ont été liées à un air intérieur pollué dans les habitations. Qui plus est, les avancées dans le domaine du bâtiment et de l'architecture ont conduit à la construction depuis les années 1980 d'habitations et de lieux de travail de plus en plus hermétiques et échangeant peu avec l'air extérieur. Cela a pour conséquence une possibilité d'accumulation de polluants dans l'air intérieur qui peuvent ainsi atteindre des concentrations très supérieures à celles dans l'air extérieur. La qualité de l'air intérieur est donc un enjeu d'hygiène publique qui est à considérer de façon spécifique par-rapport à la qualité de l'air extérieur.

C'est dans l'optique de créer de nouvelles solutions pour assurer une qualité satisfaisante d'air intérieur qu'a été créé le projet NANOGUARD2AR. Le projet NANOGUARD2AR est un projet Horizon 2020, le programme européen pour la recherche et le développement de 2014 à 2020. Au sein des projets Horizon 2020, celui-ci s'inscrit dans le cadre du programme RISE (pour Research and Innovation Staff Exchange) développé par les actions Marie Skłodowska-Curie. Le but du programme RISE est de favoriser les échanges et la collaboration entre des partenaires académiques comme industriels via un programme de mobilité des personnels. Concrètement, cela implique qu'au sein d'un projet RISE, la collaboration entre les partenaires est favorisée par des déplacements de plusieurs mois de personnels qui se retrouvent ainsi détachés auprès d'un des partenaires du projet. Le but du projet NANOGUARD2AR est de développer de nouvelles technologies pour assurer une meilleure qualité d'air intérieur ainsi qu'une séparation virtuelle d'espaces par des rideaux d'air. Ce projet a été divisé en plusieurs unités de travail qui ont été réparties entre les partenaires. Ainsi, le Materials Research Center de Kiev et le Laboratório Nacional de Engenharia Civil de Lisbonne se sont focalisés sur la modélisation et la réalisation de rideaux d'air permettant de limiter les échanges de part et d'autre du rideau. TERA Environnement, une entreprise basée à Grenoble, s'est dédiée au contrôle et à

Introduction générale

l'amélioration de la qualité chimique de l'air. L'université d'Etat de Biélorussie et l'entreprise Ar Diagnostic (Faro, Portugal) ont contribué par leurs compétences et équipements à tester les systèmes développés. Et concernant la qualité microbiologique de l'air, ce sont le Donetsk Institute of Physics and Engineering et le Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA) qui ont été chargés de concevoir des matériaux innovants. C'est donc sur ce dernier point que les travaux décrits dans ce manuscrit se sont concentrés.

Des technologies permettant d'éliminer ou de filtrer les microorganismes de l'air existent. Cependant, ces technologies nécessitent le plus souvent une activation énergétique (plasma, photocatalyse, etc.) et peuvent émettre des composés néfastes pour la santé humaine, comme des poudres nanométriques, de l'ozone ou encore du monoxyde de carbone. Pour compléter les solutions existantes et pour explorer de nouvelles voies de traitement de l'air, les travaux menés au sein du C2MA ont été centrés sur la création de matériaux germicides fonctionnant sans activation énergétique et ne produisant pas lors de leur utilisation de composés nocifs.

Ce manuscrit est composé de quatre chapitres :

Le premier chapitre est dédié à une présentation détaillée de la problématique des microorganismes aéroportés, leurs sources, les risques qu'ils engendrent et leur devenir dans l'air. Il explore ensuite les solutions techniques existant à ce jour pour traiter les bioaérosols, comme la photocatalyse et la filtration haute performance. Enfin, les méthodes analytiques d'évaluation du potentiel germicide des matériaux sont exposées dans ce chapitre.

Le deuxième chapitre présente les objectifs de recherche de la thèse, suivis de l'ensemble des matériaux et méthodes de synthèse et d'analyse mis en œuvre afin d'atteindre ces objectifs. Ainsi, il décrit la préparation des matériaux actifs mais également les analyses physico-chimiques et les analyses d'efficacité germicide réalisées sur ces derniers. L'unité pilote développée pour tester le potentiel germicide des matériaux développés est également décrite dans ce chapitre.

Le troisième chapitre expose les résultats des analyses physico-chimiques réalisées sur les matériaux développés et ce que ces résultats indiquent sur les matériaux nanocomposites créés. Par ailleurs, il traite de l'évaluation du potentiel germicide des matériaux par des tests statiques et par des tests dynamiques en système fermé.

Le quatrième chapitre est consacré aux tests de potentiel antimicrobien réalisés à plus grande échelle dans des systèmes dynamiques ouverts. De plus, des mécanismes d'action sont proposés pour expliquer les différents résultats obtenus lors des tests évaluant les capacités germicides des matériaux.



Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur.

État de l'art

I.1. Microorganismes et air intérieur	15
I.1.1 Généralités	15
I.1.2 Les microorganismes de l'air intérieur	17
I.1.3 Risques sanitaires et réglementations	26
I.2. Systèmes pour la désinfection de l'air intérieur	29
I.2.1 La filtration haute performance	29
I.2.2 Le traitement thermique	32
I.2.3 Traitement par ionisation	33
I.2.4 Traitement par plasma	34
I.2.5 Photocatalyse	36
I.2.6 Espèces oxydantes non photocatalytiques	38
I.2.7 Métaux et ions métalliques	40
I.2.8 Structures abrasives	43
I.3 Evaluation des propriétés germicides d'un matériau	44
I.3.1 Tests en conditions aqueuses	45
I.3.2 Tests avec un air synthétique chargé en bioaérosols	48
I.3.3 Utilisation d'air ambiant pour l'évaluation des propriétés germicides d'un matériau	51
Conclusion	56
Références :	57

I.1. Microorganismes et air intérieur

I.1.1 Généralités

L'existence de « germes » invisibles a longtemps été supposée sans être vérifiable. En effet, dès l'année 55 avant JC, Lucrèce écrivait « Il existe des germes multiples, je l'ai déjà enseigné, qui sont créateurs de vie ; mais il en est d'autres en grand nombre dans l'air qui sont porteurs de maladie et de mort. » [[Lucrèce, traduction de 1876](#)].

Il faut cependant attendre 1676 pour que le naturaliste Antoni van Leeuwenhoek observe directement des protozoaires [[Lane, 2015](#)], des organismes composés d'une seule cellule eucaryote (possédant un noyau) mesurant entre 1 et 150 μm [[Yaeger, 1996](#)]. Cette découverte rendue possible grâce à ses avancées en microscopie en amène d'autres et provoque en une année un changement majeur de paradigme : la présence de nombreux petits organismes, perçus alors comme une rareté dans l'environnement, est en fait la règle [[Boutibonnes, 1999](#)].

Ces petits organismes sont alors baptisés *animalcula* et ce nom a la particularité de regrouper tous types d'organismes pourvu qu'ils soient vivants et trop petits pour être observés à l'œil nu [[Boutibonnes, 1999](#)]. Cette distinction entre organismes « invisibles » et visibles va perdurer et des *animalcula*, on va arriver aux microorganismes, qui sont définis comme des organismes dont la taille est inférieure à 1 mm et qui sont donc, pour la plupart, trop petits pour être visibles à l'œil nu [[Widmer et Beffa, 2000](#)]. Les animaux sub-millimétriques comme certains acariens sont inclus dans la définition formelle des microorganismes mais sont souvent exclus en pratique car aux microorganismes sont associées des méthodes de culture particulières qui ne s'appliquent pas aux animaux [[Larpen et Larpen-Gourgaud, 1990](#)].

La définition de l'ensemble « microorganismes », si elle est très pratique, pose un problème majeur : ce n'est pas parce que des organismes ont sensiblement la même taille qu'ils sont semblables entre eux. Pour classer les organismes, il faut donc se détacher de leur taille pour s'intéresser à la façon dont ils fonctionnent.

C'est au XX^{ème} siècle qu'une première classification du vivant les incluant est établie avec deux branches principales : les eucaryotes et les procaryotes [[Brochier-Armanet Céline, 2009](#)] (Figure 1). Une cellule est dite eucaryote lorsqu'elle possède un noyau qui contient l'essentiel de son matériel génétique. A contrario, une cellule procaryote ne possède pas de noyau. Les plantes et les animaux sont constitués de cellules eucaryotes alors que les bactéries, elles, sont des organismes procaryotes.

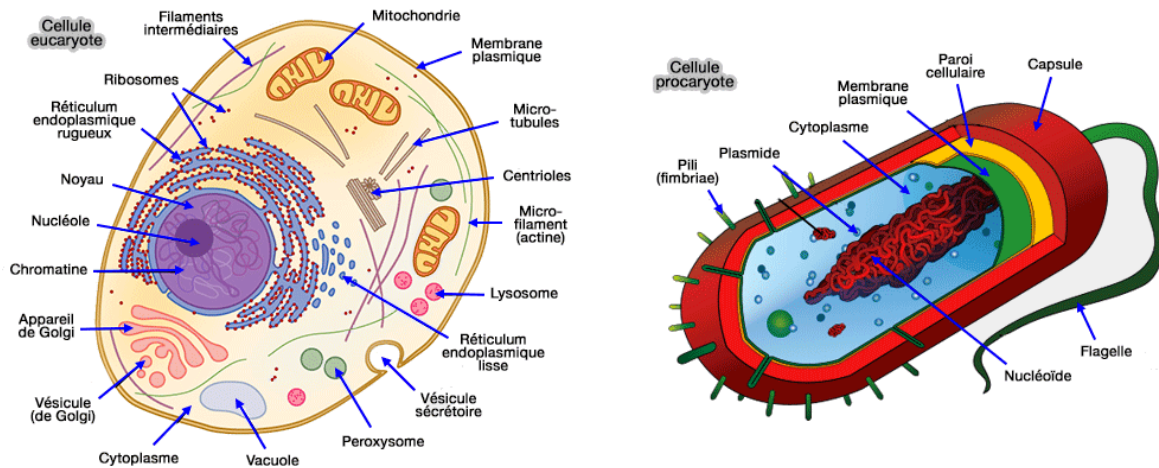


Figure 1 : Schémas d'une cellule eucaryote (à gauche) et d'une cellule procaryote (à droite), d'après [Vetopsy, 2018]

Cette première classification basée sur la dichotomie procaryote/eucaryote a été détrônée en 1977 par les travaux de Carl Woese et Georges Fox [Fox et al, 1977] qui vont mener à la création d'une nouvelle classification du vivant qui elle sera tripartite. Elle définit donc trois grands domaines d'êtres vivants : *Bacteria*, *Archaea* et *Eukaryota*.

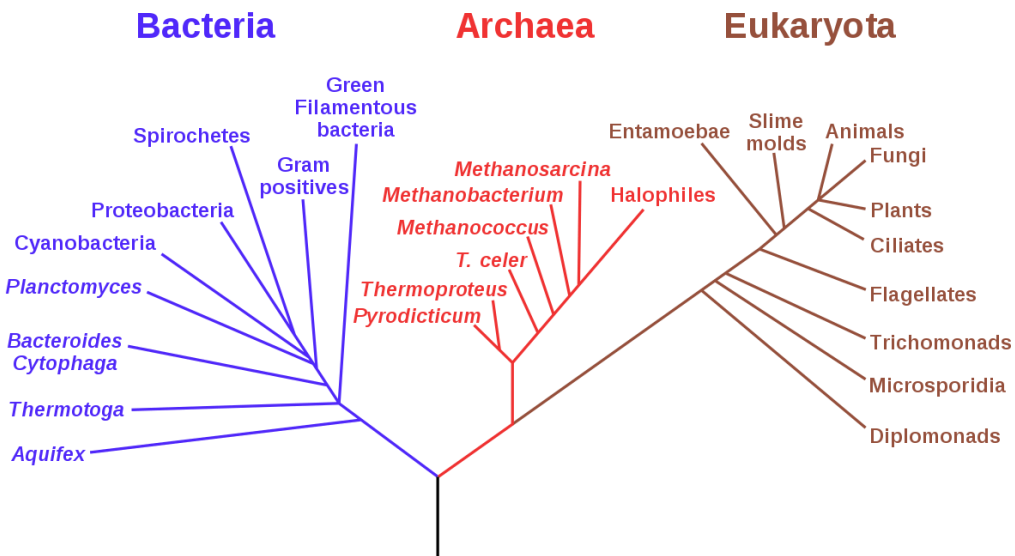


Figure 2 : Classification actuelle du vivant [Fox et al, 1977]

Au sein des *Bacteria*, comme montré sur la Figure 2, une distinction est effectuée entre les bactéries dites Gram positives et les autres, qu'il est possible de regrouper sous le terme « Gram négatives ». Cette distinction est importante car elle concerne la structure de la paroi cellulaire des bactéries et impacte donc directement leurs interactions avec l'environnement. La paroi cellulaire des bactéries Gram positives est composée d'une seule membrane et d'une épaisse paroi en

peptidoglycane alors que les bactéries Gram négatives possèdent une couche plus fine de peptidoglycane contenue entre deux membranes (Figure 3).

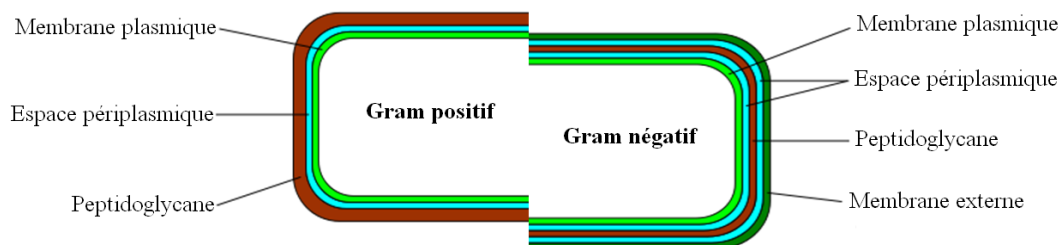


Figure 3 : Schéma des parois de bactéries Gram positives et Gram négatives

Des microorganismes sont présents dans chacun des trois domaines illustrés par la Figure 2. En effet, *Archaea* et *Bacteria* sont des domaines de microorganismes mais il en existe également parmi *Eukaryota*. Ainsi, les mycètes, les protozoaires et certaines algues sont des microorganismes eucaryotes.

Cependant, il manque dans la classification du vivant un groupe particulier de microorganismes qui n'est pas considéré comme appartenant au vivant. Ce groupe est celui des virus. Une des caractéristiques qui distingue les virus est leur incapacité à se reproduire seuls [Lwoff, 1957], ayant besoin d'une cellule hôte pour se répliquer. Il est à noter également que généralement les virus sont plus petits que les microorganismes vivants [Whon et al, 2012].

Dans le cadre de la conception de matériaux germicides appliqués pour l'assainissement de l'air intérieur, il n'est pas nécessaire de s'intéresser à tous les microorganismes existants mais uniquement à ceux qui se trouvent communément dans l'air intérieur. De plus, cette étude se restreindra aux microorganismes vivants, excluant les virus qui nécessitent une approche particulière.

I.1.2 Les microorganismes de l'air intérieur

Dans l'air se trouvent de nombreux microorganismes, et ce malgré le fait que ce milieu n'est pas propice à leur reproduction [Schleibinger et al, 2004]. Les microorganismes ne germinant pas dans l'air, la présence de microorganismes y est due à la présence connexe de réservoirs biologiques (plantes, animaux, arrivées d'eau, etc.). Les types de microorganismes présents dans ces

réservoirs varient en fonction de ces derniers [Frankland, 1888; Ogbonna, 2014] et leur aérosolisation dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques.

Dans l'air intérieur se trouvent donc des microorganismes issus de différents réservoirs sous la forme de bioaérosols. Par ailleurs, des particules en suspension s'y trouvent également. Ces particules peuvent être solides (poussières) ou liquides (gouttelettes d'eau) et vont servir de « vaisseaux » aux microorganismes. En effet, les microorganismes aéroportés, aussi appelés bioaérosols, sont rarement isolés [Fengxiang et al, 1992] et cette agrégation à des particules non biologiques fait que, le plus souvent, les microorganismes vont avoir d'une part une taille propre et d'autre part une taille apparente quand associés à des particules non biologiques de l'air. Ainsi, si les cellules bactériennes font en général entre 0,5 et 5 μm de diamètre, leur diamètre apparent peut lui dépasser les 10 μm quand elles se trouvent dans des systèmes particule-cellule (Figure 4).

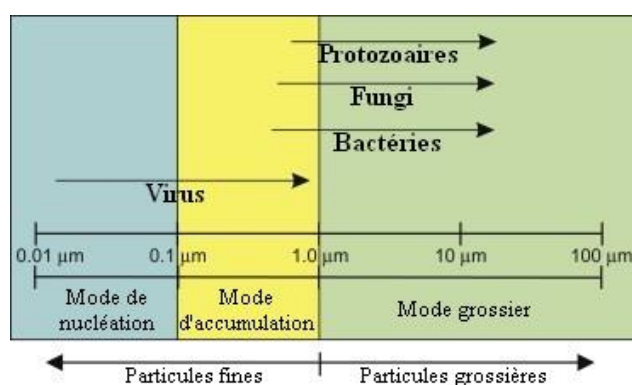


Figure 4 : Tailles apparentes des différents types de microorganismes dans l'air, d'après [National Research Council, 1980]

Les microorganismes cultivables les plus présents dans l'air sont présentés dans le Tableau 1. Plusieurs éléments sont à retenir de ce tableau. D'abord, il y a une grande variabilité des résultats, qui s'explique par l'impact des réservoirs et des conditions physico-chimiques au sein des intérieurs étudiés. Ensuite, il y a plutôt moins de microorganismes à l'intérieur, c'est-à-dire dans des espaces confinés par rapport à des milieux environnementaux. Cependant, certaines espèces comme *Staphylococcus cohnii* peuvent y être plus présentes. L'air intérieur n'est donc pas qu'une copie diluée de l'air extérieur. Enfin, ce tableau porte sur les microorganismes cultivables. Lors de l'utilisation de méthodes de dénombrement qui ne passent pas par une étape de culture comme la microscopie en épifluorescence [Patel et al, 2007] ou la cytométrie en flux [Chen et Li, 2005], le nombre de microorganismes dénombrés est bien plus important.

Tableau 1 : Concentrations dans l'air intérieur et extérieur des microorganismes cultivables qui y sont les plus présents

	<u>Extérieur</u> (UFC/m ³)		<u>Intérieur (UFC/m³)</u>		<u>Références</u>		
	Min	Max	Min	Max			
<u>Fungi</u>	10	9470	10	3090	Ebner et al, 1992	Flores et al, 2014	Pastuszka et al, 2000
<i>Cladosporium</i>	0	1960	0	1920	Ebner et al, 1992	Lee et Jo, 2006	
<i>Levures</i>	0	294	0	357	Ebner et al, 1992		
<i>Mycelia sterilia</i>	0	521	0	183	Ebner et al, 1992		
<i>Penicillium</i>	0	64	0	147	Ebner et al, 1992	Lee et Jo, 2006	
<i>Epicoccum</i>	0	488	0	161	Ebner et al, 1992		
<i>Botrytis</i>	0	104	0	90	Ebner et al, 1992		
<i>Aureobasidium</i>	0	117	0	36	Ebner et al, 1992		
<i>Alternaria</i>	0	50	0	44	Ebner et al, 1992	Lee et Jo, 2006	
<i>Aspergillus</i>	0	40	0	88	Lee et Jo, 2006		
<u>Bactéries</u>	153	2799	36	16968	Fang et al, 2007	Lee et Jo, 2006	Pastuszka et al, 2000
Gram positif	1288	2304	0	319	Fang et al, 2007	Pastuszka et al, 2000	
<i>Micrococcus</i>	305	781	0	155	Fang et al, 2007	Pastuszka et al, 2000	
<i>Staphylococcus</i>	215	293	0	200	Fang et al, 2007	Pastuszka et al, 2000	
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	-	-	0	52	Fang et al, 2007	Pastuszka et al, 2000	
<i>Staphylococcus cohnii</i>	10	11	0	31	Fang et al, 2007	Pastuszka et al, 2000	
<i>Staphylococcus aureus</i>	40	45	0	29	Fang et al, 2007	Pastuszka et al, 2000	
<i>Staphylococcus chromogenes</i>	10	11	0	26	Fang et al, 2007	Pastuszka et al, 2000	
<i>Staphylococcus hominis</i>	-	-	0	19	Fang et al, 2007	Pastuszka et al, 2000	
<i>Staphylococcus saprophyticus</i>	23	39	0	19	Fang et al, 2007	Pastuszka et al, 2000	
<i>Bacillus</i>	92	215	0	30	Fang et al, 2007	Pastuszka et al, 2000	
Gram négatif	196	495	0	53	Fang et al, 2007	Pastuszka et al, 2000	
<i>Pseudomonas</i>	75	107	0	11	Fang et al, 2007	Pastuszka et al, 2000	
<i>Xanthomonas</i>	-	-	0	22	Fang et al, 2007	Pastuszka et al, 2000	

Ainsi, le Tableau 2 montre les quantités de cellules semblables à des bactéries dénombrables dans l'air sans étape de culture. A nouveau, les résultats sont très variables et il y a plutôt moins de microorganismes en intérieur. Cependant, ce qui est remarquable, c'est que les valeurs obtenues sont plus de dix fois supérieures aux valeurs maximales du Tableau 1. Cela est dû au fait que, parmi les bactéries comme parmi les champignons filamenteux, il existe des espèces difficiles à cultiver, d'autant plus qu'il n'existe pas de milieu de culture universel et que tout milieu a ses organismes préférentiels. Dans l'air comme pour les autres écosystèmes, la microflore cultivable ne représente que de 0,01 à 10 % de la microflore totale [Amann et al, 1995 ; Radosevich et al, 2002 ; Peccia et Hernandez 2006].

Tableau 2 : Concentrations de particules semblables à des bactéries (BLP) en intérieur et extérieur [Prussin et al, 2015]

Lieu	Concentration de BLP (10^5 particules/m ³)
Extérieur	8,4 ± 4,4
Maison	6,3 ± 3,3
Bureau	4,8 ± 2,0

Il est connu depuis le XIX^{ème} siècle que les microorganismes ne sont pas générés spontanément dans l'air [Dedet, 2007]. Dès lors la présence de microorganismes dans l'air et particulièrement l'air intérieur a forcément des origines qu'il convient de comprendre pour avoir une meilleure approche de l'assainissement de l'air. Ces origines, ce sont les réservoirs évoqués en amont. Il est possible de distinguer cinq sources majeures de microorganismes en intérieur : les humains, les animaux domestiques, les plantes, le bâtiment et ses matériaux (plomberie, ventilation, propreté, etc.) et les échanges avec l'extérieur [Adams et al, 2015 ; Prussin et Marr, 2015].

Les humains sont des réservoirs à microorganismes et en relarguent via leurs échanges avec l'environnement (respiration, perte de cellules, etc.). L'influence de l'occupation humaine a été étudiée ; une forte occupation humaine induit un impact significatif sur les quantités de particules dont le diamètre est supérieur à 5 micromètres [Adams et al, 2015], comme illustré par la Figure 5. Les humains sont également responsables de la remise en suspension de particules ayant sédimenté via des activités comme la marche [Qian et al, 2014] ou l'utilisation d'aspirateurs [Knibbs et al, 2012].

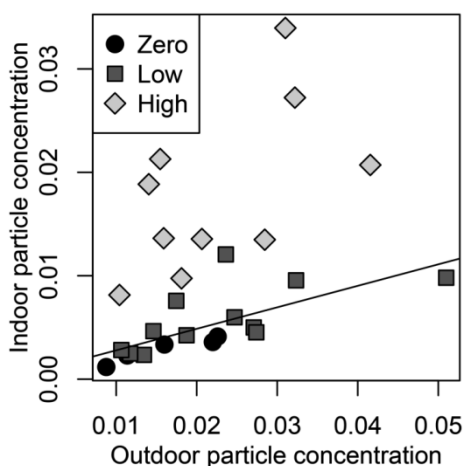


Figure 5 : Concentrations intérieures en particules/cm³ en fonction des concentrations extérieures en particules/cm³ selon l'occupation du lieu. Low = 1 ou 2 personnes assises et High = 2 personnes marchant ou 8 personnes assises [Adams et al., 2015]

Concernant les animaux, ils influencent également l'air intérieur en y introduisant des microorganismes spécifiques. En effet, la richesse du microbiote aéroporté des intérieurs dépend fortement de la présence d'un chien ou d'un chat comme le montre la Figure 6 issu de l'étude de Fujimura et al., 2010. Selon cette étude, la possession d'un chien augmenterait de 25 à 60 % le nombre de taxons différents présents dans l'air. La présence d'animaux domestiques dans un logement peut même être conjecturée (avec 83% de réussite pour les chats et 92% pour les chiens) en analysant un échantillon de l'air dudit logement [Barberán et al., 2015].

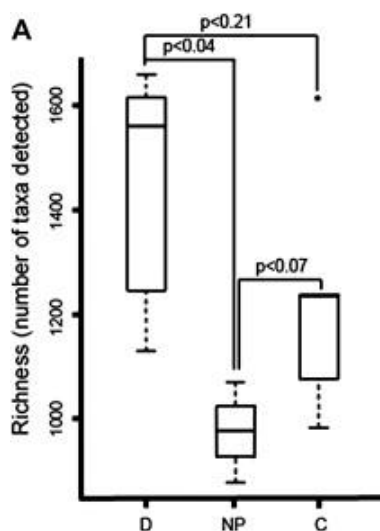


Figure 6 : Nombre de taxons détectés dans l'air intérieur d'un logement avec chien (D), chat (C) ou sans animaux (NP) [Fujimura et al., 2010]

Les plantes, ornements ou végétaux pour l'alimentation, ont également un impact sur la flore microbienne de l'air. Leur impact en intérieur est assez faible [Prussin et Marr, 2015] et assez sélectif puisque ce sont surtout des spores de champignons filamenteux qui sont « produits » par les plantes.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

Ainsi un intérieur riche en plantes sera également riche en spores d'*Alternaria*, de *Cladosporium*, d'*Epicoccum* ou de *Penicillium* [Burge et al, 1982].

Le bâtiment a aussi son rôle à jouer comme source de microorganismes. De fait, la conception architecturale d'un lieu a des répercussions sur la biodiversité de son air [Kembel et al, 2014] comme sur les échanges entre l'air intérieur et l'air extérieur [Jones, 1999]. Les systèmes de ventilation et de chauffage ont aussi des conséquences et peuvent conduire à des contaminations s'ils sont mal entretenus [Bernstein et al, 1983]. En effet des microorganismes comme les fungi *Penicillium* peuvent s'y déposer, croître et ensuite répandre des spores en intérieur, pour atteindre des concentrations entre 50 et 80 fois plus élevées que les concentrations normales qui sont de 50 à 90 UFC par m³. En plus de la ventilation, les systèmes de canalisation et les équipements les utilisant (douche, toilettes, éviers) sont aussi responsables de génération de bioaérosols [Gerba et al, 1975 ; Perkins et al, 2009 ; Dales et al, 1997]. Les matériaux constitutifs des bâtiments peuvent également être le lieu d'un développement microbien. Ce développement microbien peut être sujet à l'aérosolisation et contribuer ainsi à la présence de bioaérosols. Les champignons filamenteux s'installent en particulier sur les surfaces les plus humides, que ce soit à cause de défauts (fuites, défauts d'isolation) ou simplement parce que la surface correspond à une zone de condensation (appuis de fenêtres, angles) [Squinazi, 2002]. Les hôpitaux comme les bâtiments d'habitation sont impactés par ces phénomènes [Sudharsanam et al, 2012].

L'extérieur enfin est sans doute la source la plus évidente de microorganismes. L'air extérieur est peuplé de microorganismes (voir Tableau 2) et de nombreux échanges ont lieu entre les airs extérieur et intérieur via les systèmes d'aération et les infiltrations, ce qui en fait la source la plus importante devant les humains [Adams et al, 2015]. En particulier, les fungi présents en extérieur ont tendance à se retrouver également en intérieur [Adams et al, 2013 ; Lee et al, 2006].

Tous les paramètres influençant le microbiote de l'air extérieur vont donc se répercuter sur l'air intérieur. Parmi ces derniers se trouvent entre autres : les saisons [Ebner et al, 1989], la météo [Jones et Harrison, 2004] ou même l'urbanisation [Ruiz-Calderon et al, 2016]. Ces paramètres difficilement contrôlables expliquent en partie la grande variabilité des microorganismes aéroportés, variabilité observée au sein des études sur les bioaérosols (voir Tableau 1). Une autre explication concernant la variabilité est liée aux activités au sein des bâtiments. Entre plusieurs pièces d'un même logement, il peut ainsi y avoir une grande hétérogénéité concernant la concentration et l'identité des microorganismes présents (Tableau 3).

Tableau 3 : Concentrations moyennes de microorganismes dans plusieurs pièces d'appartements (écart-type entre parenthèses) [Lee et Jo, 2006]

Microorganismes	Pièce	Concentration de microorganismes (UFC/m ³)	
Bactéries	Salon	284(2,2)	326(3,2)
	Chambre d'adultes	383(2,7)	358 (2,8)
	Chambre d'enfants	377(2,4)	341(2,6)
	Salle de bain	465(2,4)	449(2,9)
	Cuisine	430(2,2)	423(2,5)
Fungi (total)	Salon	155(3,3)	503(2,7)
	Chambre d'adultes	176(4,2)	500(2,8)
	Chambre d'enfants	150(2,7)	550(1,7)
	Salle de bain	179(3,5)	450(2,5)
	Cuisine	576(3,2)	663(1,9)
Cladosporium	Salon	52(2,6)	123(2,9)
	Chambre d'adultes	47(3,3)	174(2,6)
	Chambre d'enfants	53(2,6)	239(2,1)
	Salle de bain	39(2,0)	163(2,5)
	Cuisine	156(3,1)	331(2,2)

Les sources sus-citées sont à l'origine de bioaérosols de par l'aérosolisation des microorganismes que contiennent ces sources. Cette aérosolisation est principalement due aux mouvements d'air en intérieur [Madelin, 1994] mais également à la mise en suspension de gouttelettes [Perrott et al, 2017] et ne se fait pas aussi facilement pour toutes les espèces de microorganismes [Sivasubramani et al, 2004]. Après l'aérosolisation, les bioaérosols connaissent principalement deux étapes : le mouvement et la sédimentation [Pepper et Gerba, 2015].

Comme la plupart des particules en suspension, les microorganismes aéroportés se déplacent dans l'espace et ce en fonction du temps. Différentes catégories de déplacements peuvent être définies en fonction du temps et de la distance parcourue (Tableau 4). La plupart des microorganismes n'exécutent que de petits déplacements car l'air est un milieu qui leur est trop hostile pour cela. Il existe cependant certaines espèces de virus et de microorganismes à sporulation qui peuvent parcourir de grandes distances.

Tableau 4 : Catégories de déplacements des bioaérosols [Pepper et Gerba, 2015]

Type de déplacement	Distance (km)	Temps (h)
Très petit	< 0,1	< 0,16
Petit	0,1 - 1	0,16 - 1
Moyen	1-100	1 - 100
Grand	> 100	> 100

En suspension dans l'air, le mouvement des bioaérosols est régi par plusieurs phénomènes physiques qui ne leur sont pas propres. Ainsi les bioaérosols sont soumis au mouvement brownien, un mouvement « erratique » dû aux chocs entre particules en suspension et molécules présentes dans l'air [Metcalf et al, 2012]. Le mouvement brownien est d'autant plus important que la température est élevée et que les particules concernées sont petites [Cox et Wathes, 1995]. Le mouvement des bioaérosols dans l'air est également influencé par les systèmes de renouvellement d'air et de ventilation, les gradients de températures [Rosenblatt et Lamer, 1946], le type d'écoulement de l'air - laminaire ou turbulent [Brown et Mohr, 2016] - mais également par les interactions électrostatiques et gravitationnelles.

La sédimentation est l'étape qui fait passer une particule de l'état « en suspension dans l'air » à « déposée sur un support ». Une première approche de la sédimentation a été de considérer les bioaérosols comme des particules sans interaction avec un air « immobile » [Pepper et Gerba, 2015]. Via une application de la loi de Stokes (Équation 1), il est alors possible de déterminer la vitesse de sédimentation des particules en fonction de leur taille (Tableau 5).

$$v = \frac{2r^2g(\rho_p - \rho_a)}{9\mu} \quad (1),$$

avec v = vitesse de chute ($m.s^{-1}$), r = rayon de la particule (m), g = accélération de la pesanteur ($9,8 m.s^{-2}$), ρ_p = masse volumique de la particule ($kg.m^{-3}$), ρ_a = masse volumique de l'air ($1,2 kg.m^{-3}$), μ = viscosité dynamique de l'air ($1,8 \times 10^{-5} kg.s^{-1}.m^{-1}$)

Tableau 5 : Vitesse de chute des particules en fonction de leur taille selon la loi de Stokes, d'après [Pepper et al, 2006]

Diamètre de particule (μm)	Type de particule	Vitesse de chute (m.s^{-1})
1000	Sable	78,8
100	Limon	0,79
2	Spore de Clostridia	$1,6 \times 10^{-4}$
1	Argile	$7,9 \times 10^{-7}$

La loi de Stokes n'est cependant pas suffisante pour décrire la sédimentation des particules, car elle ne prend en compte ni les interactions entre particules et molécules dans l'air, les interactions entre particules et surfaces (pas nécessairement plates ou horizontales) et les interactions électrostatiques qui contribuent à la sédimentation des bioaérosols. De fait, les vitesses de sédimentation mesurées ont tendance à être plus importantes que celles prédites par la loi de Stokes tandis que le chemin emprunté est lui plus chaotique (Figure 7).

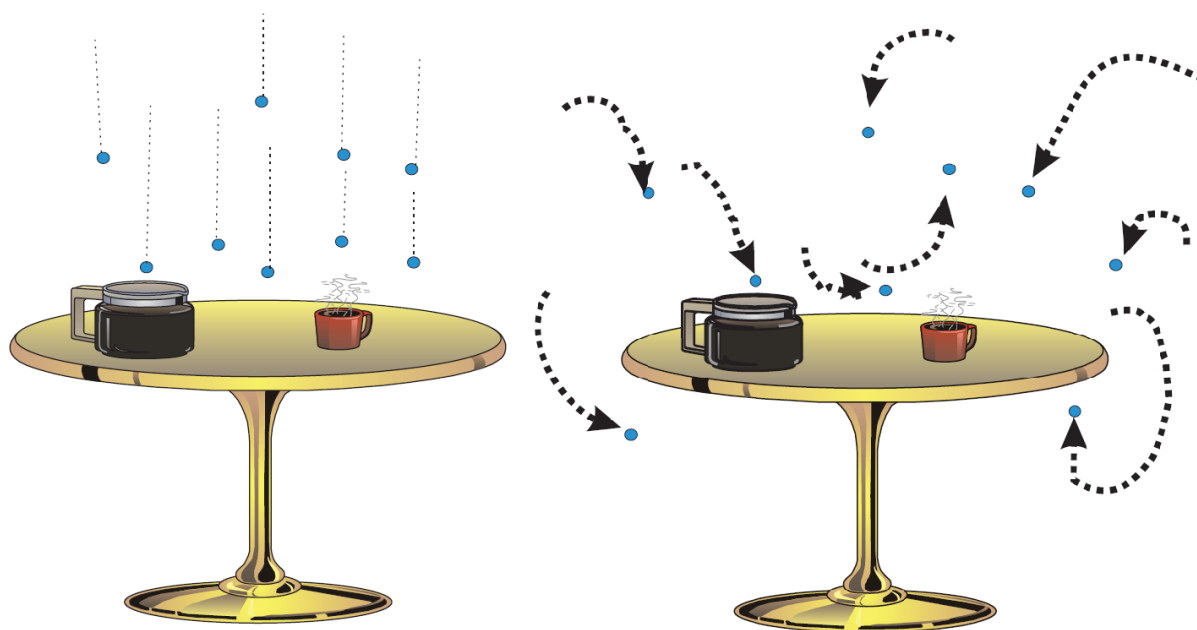


Figure 7 : Représentation de la sédimentation des particules selon la loi de Stokes (à gauche) et en prenant compte les interactions particules/molécules (à droite), d'après [Pepper et Gerba, 2015]

Au-delà des mouvements et de la sédimentation, l'air intérieur est un milieu assez hostile pour les microorganismes. En effet, ce n'est pas un milieu suffisamment humide pour leur germination (émission de spores) ou leur croissance (Tableau 6). La faible teneur en eau du milieu aérien peut même être à l'origine de la dessiccation des microorganismes et de leur inactivation, même si certains

microorganismes comme les bactéries Gram-négatives supportent assez bien de faibles taux d'humidité [Brooks et al, 2004].

Tableau 6 : Humidité relative minimale de croissance ou de germination dans l'air pour divers types de microorganismes, d'après [Schleibinger et al, 2004]

Type de microorganisme	Humidité relative minimale de croissance ou de germination (%)
Bactéries	91
Levures	88
Fungi	80
Bactéries halophiles	75
Fungi xérophiles	65
Levures osmophiles	60

La perte d'activité biologique, ou inactivation, des microorganismes dans l'air suit une loi de décroissance exponentielle :

$$X_t = X_0 e^{-kt} \quad (2),$$

avec X_t = concentration de microorganismes viables au temps t (particules.m⁻³), X_0 = concentration initiale de microorganismes viables (particules.m⁻³), k = constante d'inactivation, dépend des conditions environnementales et du type de microorganisme ; d'après [Pepper et Gerba, 2015]

1.1.3 Risques sanitaires et réglementations

Les risques liés à la présence de microorganismes dans l'air sont multiples. Ils peuvent ainsi contribuer à la dégradation d'œuvres [Ciferri, 1999] ou contaminer des aliments [Theisinger et de Smidt, 2017], ce qui peut engendrer des problèmes sanitaires. Les microorganismes aéroportés ont également des effets directs sur la santé humaine. Certains microorganismes comme *Aspergillus fumigatus* ou *Legionella pneumophila* [Dondero et al, 1980] peuvent être aéroportés et provoquer des infections chez l'homme. La tuberculose, provoquée par *Mycobacterium tuberculosis* et se transmettant par voie aérienne, est la première cause de mortalité par maladie infectieuse dans le monde [OMS, 2018]. Le lien entre microorganismes et pathologie est assez évident dans le cas des infections mais d'autres mécanismes sont plus subtils. Ainsi la présence de microorganismes dans l'air

est également liée à des pathologies immuno-allergiques comme l'asthme [Delfino et al, 1997] et la sinusite [Parat et Perdrix, 2002].

Si les microorganismes « entiers » sont à l'origine de risques sanitaires, des parties des microorganismes peuvent également avoir des effets néfastes. Les toxines, substances générées par les microorganismes, ne sont pas en reste. Parmi les toxines seront distinguées d'un côté les endotoxines et de l'autre les mycotoxines. Les endotoxines sont des lipopolysaccharides présents chez certaines bactéries Gram-négatives qui ne sont libérées qu'à la mort (lyse) de la bactérie. Ces dernières possèdent une importante capacité à provoquer des inflammations [Armstrong et al, 2013]. Si les endotoxines ont comme les microorganismes tendance à se lier avec des particules de poussières [Wallace et al, 2016], leur très petite taille leur permet d'atteindre les alvéoles pulmonaires (Figure 8) et d'affecter le corps, en particulier les fonctions pulmonaires [Thilsing et al, 2015]. Les mycotoxines, elles, sont des molécules toxiques émises par les fungi. Inhalées, elles peuvent provoquer des allergies [Kim et al, 2018], des cancers des voies respiratoires [Yang et Johannig, 2007] et pourraient être associés à la formation de carcinomes hépatocellulaires [Lai et al, 2015].

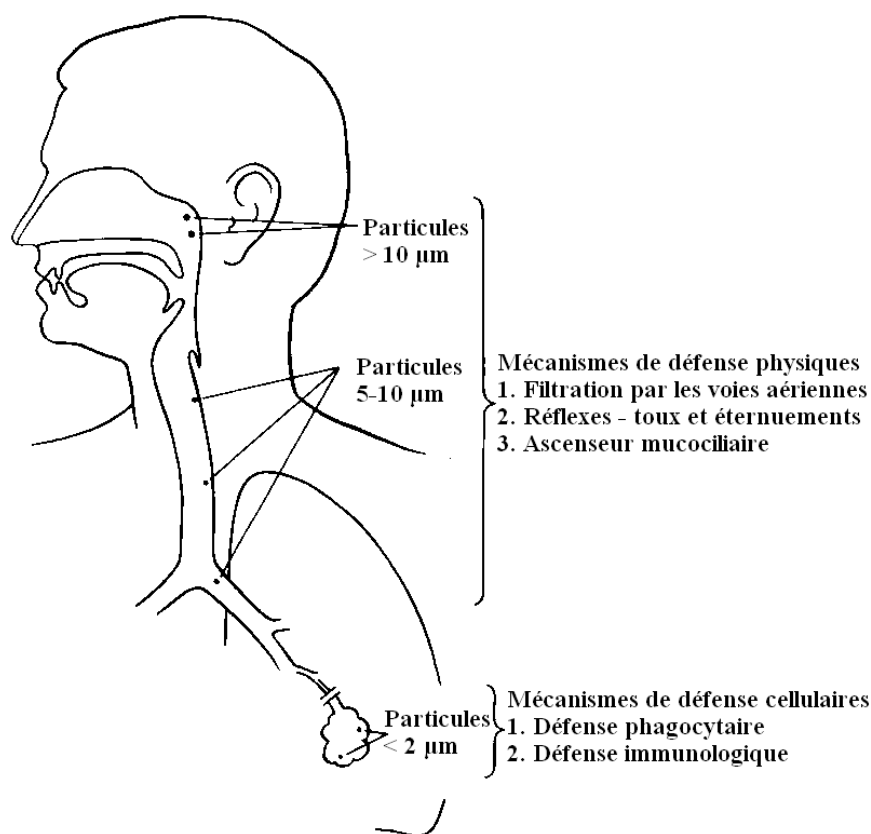


Figure 8 : Dépôts de particules dans les voies respiratoires, d'après [Harada et Repine, 1985]

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

Les bioaérosols sont donc à l'origine de risques sanitaires dont peuvent découler des épidémies si ces risques ne sont pas maîtrisés. Le contrôle et la régulation des bioaérosols apparaissent donc comme des mesures sanitaires d'intérêt. Il n'existe pas aujourd'hui en France de lois limitant les quantités de bioaérosols en intérieur. La qualité de l'air intérieur et sa filtration sont cependant évoquées dans plusieurs articles du code du travail. Ainsi, dans les locaux, s'il y a un risque de pollution de l'air par des particules solides, il faut qu'un système de filtration soit prévu dès la conception du bâtiment [[Code du travail, article R4212-5](#)]. De plus, dans les bâtiments où se trouvent des travailleurs, « l'air est renouvelé de façon à maintenir un état de pureté de l'atmosphère propre à préserver la santé des travailleurs » [[Code du travail, article R4222-1](#)]. Cet article est assez sibyllin quant à ce qu'est un air pur. Une légère précision est apportée par l'[article R4222-12 du Code du travail](#) : « Les émissions sous forme de gaz, vapeurs, aérosols de particules solides ou liquides, de substances insalubres, gênantes ou dangereuses pour la santé des travailleurs sont supprimées, y compris, par la mise en œuvre de procédés d'humidification en cas de risque de suspension de particules, lorsque les techniques de production le permettent. »

Il existe donc une conscience des problèmes que peuvent poser un air insalubre, sans que cela se traduise par des mesures concrètes et quantitatives. Des recommandations de concentrations limites de bioaérosols existent néanmoins en dehors de la France. Ainsi la Corée du Sud place à 800 UFC/m³ la limite maximale de bioaérosols autorisés en intérieur (Tableau 7).

Tableau 7 : Exemples de réglementations sur les bioaérosols dans l'air intérieur

Pays	Organisation	Recommandations	Remarques	Référence
Brésil	National Sanitary Surveillance Agency	< 750 UFC/m ³		Radler et al, 2000
Corée du Sud	Ministère de l'environnement	< 800 UFC/m ³		Kim et al, 2018
Pays-Bas	Dutch Expert Committee on Occupational Safety	< 1000 UFC/m ³	Bactéries Gram + uniquement	Dudzinka, 2011
Chine	Ministère de la santé	≤ 2500 UFC/m ³	Pour les logements	Bai et al, 2003

La qualité biologique de l'air intérieur est un enjeu qui prend de plus en plus d'importance. Ainsi la recherche académique et la recherche industrielle se penchent sur le développement d'outils permettant de limiter les bioaérosols en intérieur.

I.2. Systèmes pour la désinfection de l'air intérieur

Il existe plusieurs approches pour la désinfection de l'air intérieur. Les purificateurs d'air commerciaux utilisent principalement 5 types de techniques pour traiter les bioaérosols : les filtres HEPA, le traitement thermique, l'ionisation, la photocatalyse et le traitement par plasma. A ces techniques déjà appliquées s'ajoutent des systèmes en cours d'étude : l'utilisation d'espèces oxydantes supportés, d'ions métalliques et de structures abrasives qui sont les méthodes étudiées dans cette thèse.

I.2.1 La filtration haute performance

La désinfection de l'air intérieur par filtration est une méthode qui semble simple qui à travers un système de fibres filtrantes met en œuvre plusieurs mécanismes afin d'assurer une grande qualité d'assainissement de l'air. Développés au milieu du XX^{ème} siècle, les filtres à particules aériennes à haute efficacité (HEPA pour High-Efficiency Particulate Arresting) assurent une filtration des particules de 0,3 μm ou plus avec une efficacité de 99,97 %. Pour ce faire, ils utilisent des fibres de verre de 0,7 μm de diamètre [Da Roza, 1982]. Des filtres encore plus performants, les filtres ULPA (Ultra-Low Particulate Air) peuvent quant à eux filtrer 99,99% des particules de 0,12 μm et plus. Ces filtres agissent via cinq mécanismes (Figure 9).

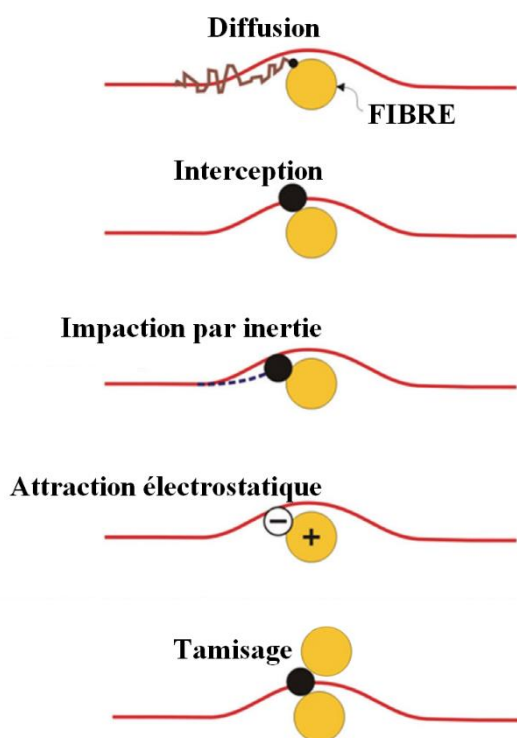


Figure 9 : Mécanismes de fonctionnement des filtres HEPA, d'après [Wilcox et al, 2012]

La diffusion est un mécanisme qui concerne principalement les plus petites des particules. Ces dernières vont connaître des perturbations de trajectoire du fait de leurs interactions avec les molécules de l'air. Cette diffusion, semblable au mouvement brownien, est facilitée par les interactions électrostatiques entre les particules et les fibres du filtre [Huang et al, 2013], qui sont les deux mécanismes prédominants pour la filtration des plus petites des particules ($< 0,1 \mu\text{m}$). L'interception d'une particule se fait quand les particules frottent sur la fibre du filtre jusqu'à y rester attachées. Cette interception concerne principalement les particules dites de taille moyenne [Brooks, 2013]. L'impaction par inertie est un autre mécanisme concourant à l'efficacité du filtre et fonctionne particulièrement sur les particules les plus grosses. La particule va s'impacter sur la fibre sans changement de trajectoire pour l'éviter (ce que peuvent faire des particules plus petites) et ne plus avoir l'énergie cinétique pour repartir. Le tamisage enfin est le mécanisme par lequel une particule ne va se retrouver retenue entre deux fibres car trop grosse pour passer entre les fibres [Welker, 2012].

Comme détaillé, les différents mécanismes fonctionnent plus ou moins efficacement selon la taille des particules concernées. L'efficacité d'un filtre est donc dépendante de la taille des particules traitées. Plus particulièrement, les particules de l'ordre de $0,1 \mu\text{m}$ sont les moins bien captées par ces filtres (Figure 10) car il n'y a ni forte diffusion ni forte inertie.

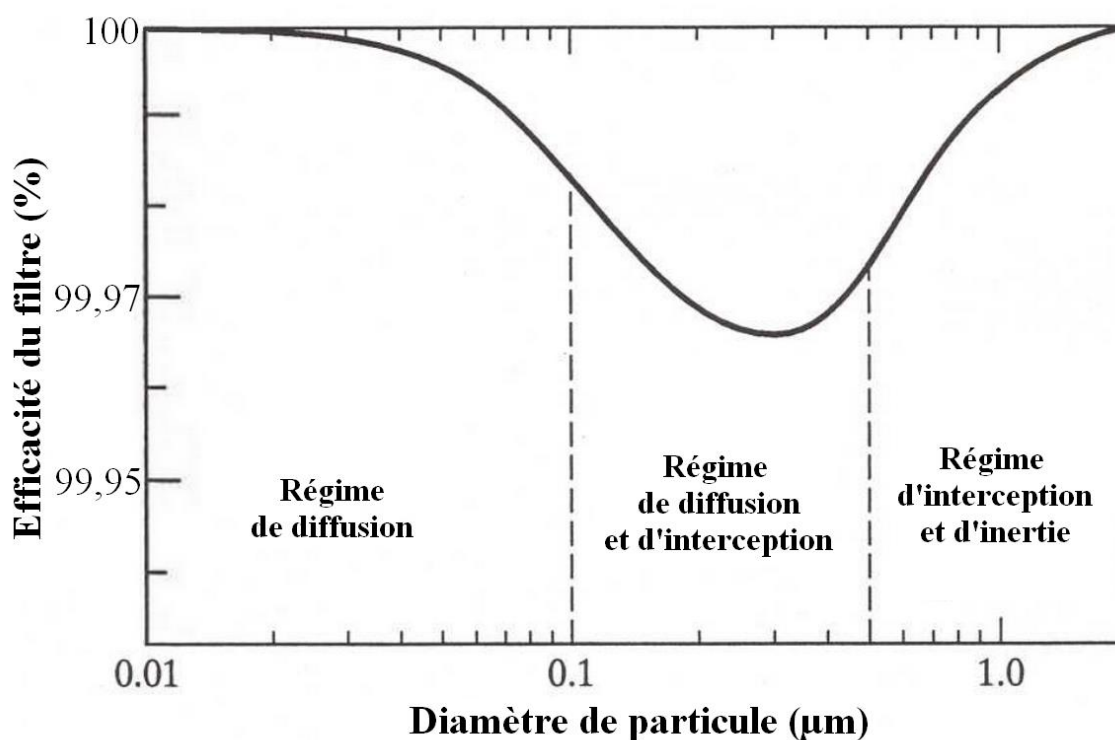


Figure 10 : Efficacité d'un filtre HEPA à 99,97% en fonction de la taille des particules, d'après [Mao, 2016] et [AFMS, 2016]

Ces systèmes de filtration ont une excellente efficacité et sont d'ailleurs utilisés tant dans les aspirateurs que dans les salles blanches pour leurs propriétés germicides. Ils ont cependant des inconvénients. D'abord, ils ont des défauts en termes de sécurité. En effet, ils n'ont pas d'action germicide et si certains microorganismes meurent sur le filtre, d'autres comme *B. atrophaeus* arrivent à y rester [Mittal et al, 2011]. A haute humidité, des microorganismes comme *Penicillium oxalicum* peuvent même croître sur les filtres [Forthomme et al, 2014] et le redémarrage de systèmes de filtration et ventilation peut provoquer un relargage des microorganismes initialement filtrés [Bonnevie-Perrier et al, 2008]. Les filtres nécessitent également d'être changés et changer un filtre sur lequel se trouvent des microorganismes pouvant être relargués expose à des bioaérosols.

Un autre défaut des filtres est leur aspect énergétique. Dans un filtre mécanique, les frottements entraînent une dissipation de l'énergie mécanique de l'air. Cela se traduit par une différence de pression entre l'amont et l'aval du filtre et cela implique un apport d'énergie équivalent à la perte pour continuer à faire circuler l'air à travers le filtre. La perte de charge augmente avec la vitesse d'air. Dans des conditions d'utilisation standard, un filtre HEPA neuf aurait une perte de charge d'environ 250 Pa [EPA, 2018 ; Viledon, 2013]. Cette perte de charge va de plus augmenter au fur et à mesure de l'utilisation du filtre. Cette augmentation pendant la phase de « remplissage » du filtre suit l'Équation 3 et peut être mesurée (Figure 11).

$$\Delta P = \Delta P_0 + K_c \mu \frac{m_s v_f}{S_f} \quad (3),$$

Evolution de la perte de charge en fonction de la masse de particules collectée par le filtre. ΔP = perte de charge en Pa, ΔP_0 = perte de charge du filtre propre en Pa, K_c = résistance du rétentat en $m.kg^{-1}$, μ = viscosité dynamique de l'air en Pa.s, m_s = masse de rétentat en kg, v_f = vitesse de filtration en $m.s^{-1}$ et S_f = surface de filtration en m^2 (d'après [Joubert et al, 2011]).

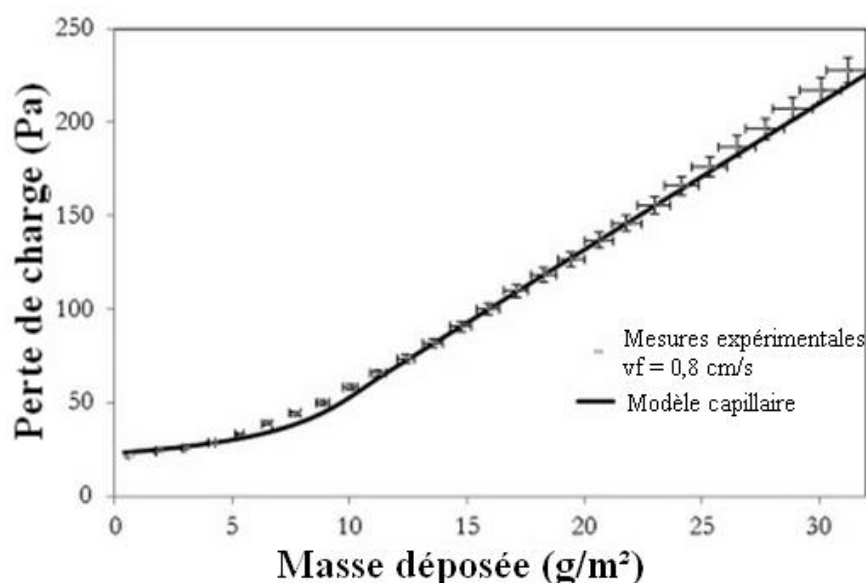


Figure 11 : Évolution de la perte de charge en fonction de la masse déposée, d'après [Bourrous et al, 2016]

De plus, les filtres nécessitent d'être régulièrement changés. Dans les centrales de traitement d'air, les pré-filtres doivent être remplacés tous les 4 mois et les filtres haute efficacité doivent être changés tous les 6 mois [Mobil'air, 2009].

I.2.2 Le traitement thermique

Une autre façon d'inactiver les microorganismes est de les exposer à des hautes températures. En effet, un traitement thermique « à sec » des microorganismes peut entraîner leur inactivation par oxydation [Bruch, 1964] et un traitement thermique humide va lui provoquer une dénaturation des protéines [Zhang et al, 2010] suivi de leur coagulation [Lemieux et al, 2006] et un endommagement de la membrane [Sandle, 2013]. Le traitement thermique à sec des bioaérosols n'est pas le plus efficace car les microorganismes résistent mieux aux températures élevées en milieu sec [Smelt et Brult, 2014]. C'est cependant le plus répandu pour des raisons de facilité de mise en œuvre en continu [Jung et al, 2009 ; Jung et al, 2009b]. Le traitement par vapeur d'eau saturée qui est un traitement thermique humide est énormément employé pour la stérilisation d'objets [Tanzi et al, 2019] mais ne l'est pas à ce jour pour les bioaérosols.

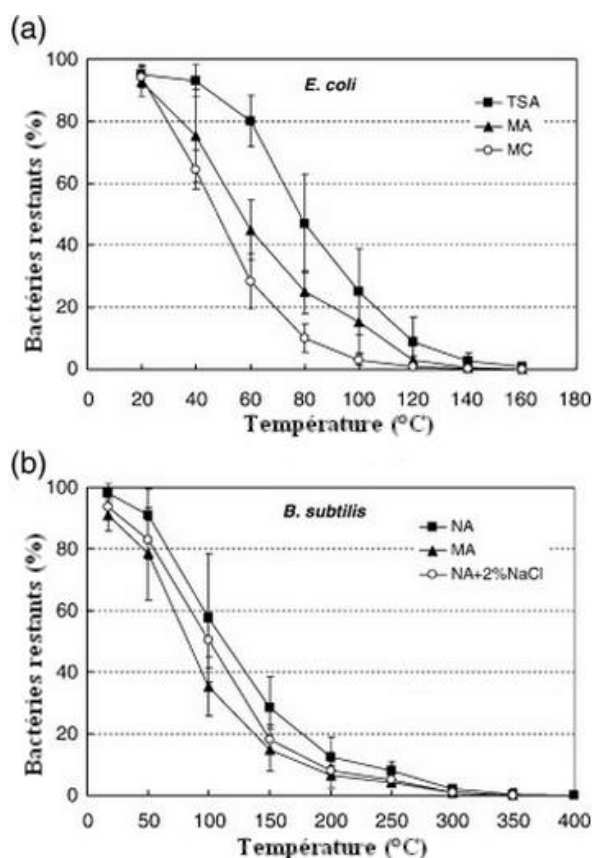


Figure 12 : Évolution de la population bactérienne en fonction de la température appliquée dans une unité de traitement d'air en continu. Essais menés sur plusieurs milieux de culture : TSA = milieu trypticase soja, MA = milieu minimum en glucose et sels, MC = gélose MacConkey et NA = gélose nutritive ; d'après [Jung et al, 2009]

Dans le cadre du traitement de l'air, des systèmes fonctionnant en continu avec un chauffage local ont été développés. Un système de circulation d'air est assorti d'un tuyau avec une enveloppe chauffante pour que tout air passant dans le système soit exposé à la température souhaitée sans qu'il y ait un trop grand impact sur la température de la pièce traitée. Les essais menés montrent que l'efficacité est grandement dépendante du type de microorganisme traité (Figure 12).

I.2.3 Traitement par ionisation

Le traitement par ionisation consiste à générer des ions, ces ions permettront de créer des ponts entre les particules dont les bioaérosols. Les particules obtenues de taille et de masse supérieure sédimentent plus rapidement sur le sol [Arnold et Mitchell, 2002]. Ce traitement peut également avoir des effets germicides. Les ions négatifs sont plus utilisés que les ions positifs car ils sont plus efficaces dans une optique de traitement des microorganismes aéroportés (Figure 13). Cependant certains microorganismes ne semblent pas répondre à ce traitement.

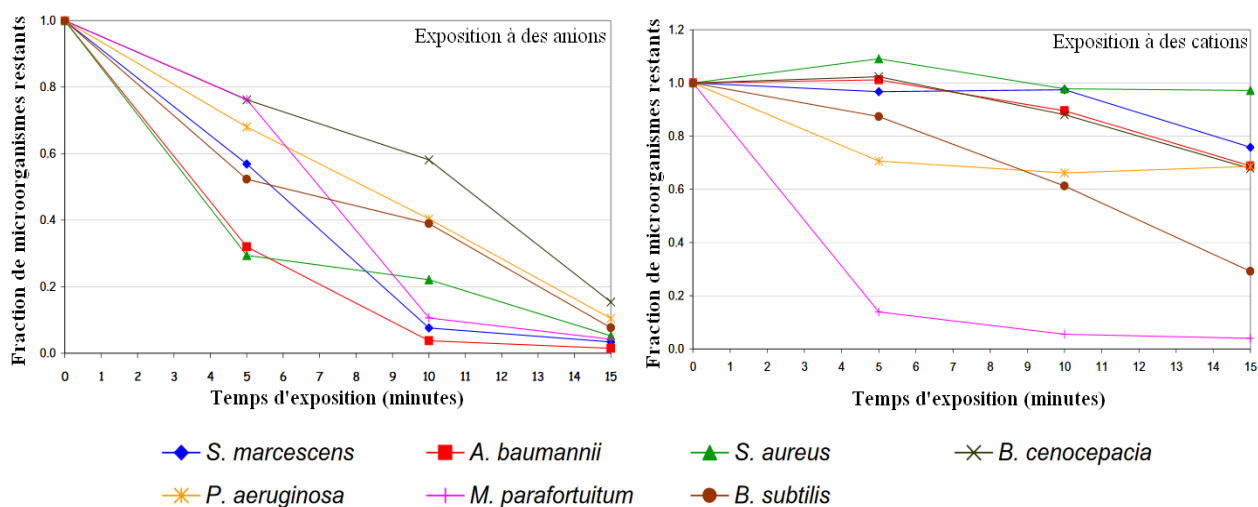


Figure 13 : Exposition à des ions aéroportés générés par électrodes de différentes souches bactériennes, d'après [Fletcher et al, 2007]

Des essais menés en hôpital ont montré que même en utilisant des ions négatifs, ce type de traitement est très spécifique et ne peut donc pas être utilisé seul si l'on souhaite inactiver les bioaérosols (Tableau 8). La valeur-p représente la probabilité que la différence entre les valeurs d'infections avec et sans ionisateurs ne soit pas due à l'action des ionisateurs mais aux erreurs intrinsèques à l'analyse. Plus la valeur-p est élevée, plus l'hypothèse nulle (ici la non-action des

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

ionisateurs) est probable. Dans le cadre de l'étude menée par [Kerr et al](#), il n'est pas possible d'écarter l'hypothèse nulle pour les infections par *Staphylococcus aureus* méticilline résistant car la valeur-p est très proche de 1. En revanche, il est très probable que la différence observée sur les infections par *Acinetobacter spp.* soit due à l'action des ionisateurs.

Tableau 8 : Infections par *Acinetobacter spp.* et *Staphylococcus aureus* méticilline résistant avec et sans ionisateurs, d'après [\[Kerr et al, 2006\]](#)

	Sans ionisateurs	Avec ionisateurs	Valeur-p
Nombre de jours d'études	149	148	
Nombre de patients	95	106	
<i>Acinetobacter spp.</i>			
Nombre d'infections	11	2	
Pourcentage d'infections (%)	11,6	1,9	0,007
<i>Staphylococcus aureus</i> méticilline résistant			
Nombre d'infections	15	15	
Pourcentage d'infections (%)	15,8	14,2	0,843

Il y a plusieurs problèmes soulevés par cette technique de traitement de l'air au-delà de son efficacité spécifique. D'abord, le fait d'émettre des ions tous chargés avec la même polarité dans l'air tend à contribuer à une accumulation des charges sur certaines surfaces, menant à terme à des phénomènes de décharge électrostatique [\[Lee et al, 2004\]](#). De plus, le fait que des microorganismes se retrouvent sur des surfaces risque de provoquer une croissance et/ou germination de ces derniers et à terme créer une nouvelle source de bioaérosols [\[Lee, 2011\]](#). Enfin, les générateurs d'ions pour le traitement de l'air ont également tendance à produire de l'ozone [\[Liu et al, 2000\]](#). Or l'ozone est une molécule qui a des propriétés germicides intéressantes mais également des effets préoccupants sur la santé humaine quand présente dans l'air dès 100 ppb [\[Lippman, 1989\]](#).

I.2.4 Traitement par plasma

Les plasmas, qui sont parfois considérés comme un état de la matière à part entière, sont des gaz ionisés et conducteurs découverts à la fin du XIXème siècle. Au sein des plasmas utilisés pour le

traitement de l'air, deux catégories se distinguent. Il y a d'un côté les plasmas dits thermiques ou chauds et de l'autre les plasmas non thermiques ou froids.

Les plasmas thermiques s'obtiennent par la génération d'une torche à plasma, elle-même obtenue en appliquant une décharge à fort courant et forte tension, avec une puissance électrique entre 1 kW et 50 MW [Bahri et Haghghat, 2014]. Cela entraîne une ionisation quasi-totale du milieu. Dans un plasma chaud, la température du gaz peut atteindre 700°C tandis que la température des ions et électrons se situe le plus souvent entre 9700 et 19700 °C [Fridman et Kennedy, 2004].

Les plasmas non thermiques quant à eux peuvent être générés via différentes méthodes et, comme leur nom l'indique, sont globalement plus froids que les plasmas thermiques. Plus précisément, dans un plasma non thermique, le gaz et les ions (qui sont beaucoup moins nombreux que dans un plasma thermique) ont une température de quelques centaines de degrés Celsius [Tatibouët, 2013]. La température des électrons en revanche est d'au minimum 9700°C et peut monter jusqu'à 250 000 °C [Kim, 2004]. Cette différence entre la température des électrons et température des ions et du gaz fait que le plasma non thermique est hors de l'équilibre thermique. C'est pourquoi ces plasmas sont également appelés plasmas hors équilibre.

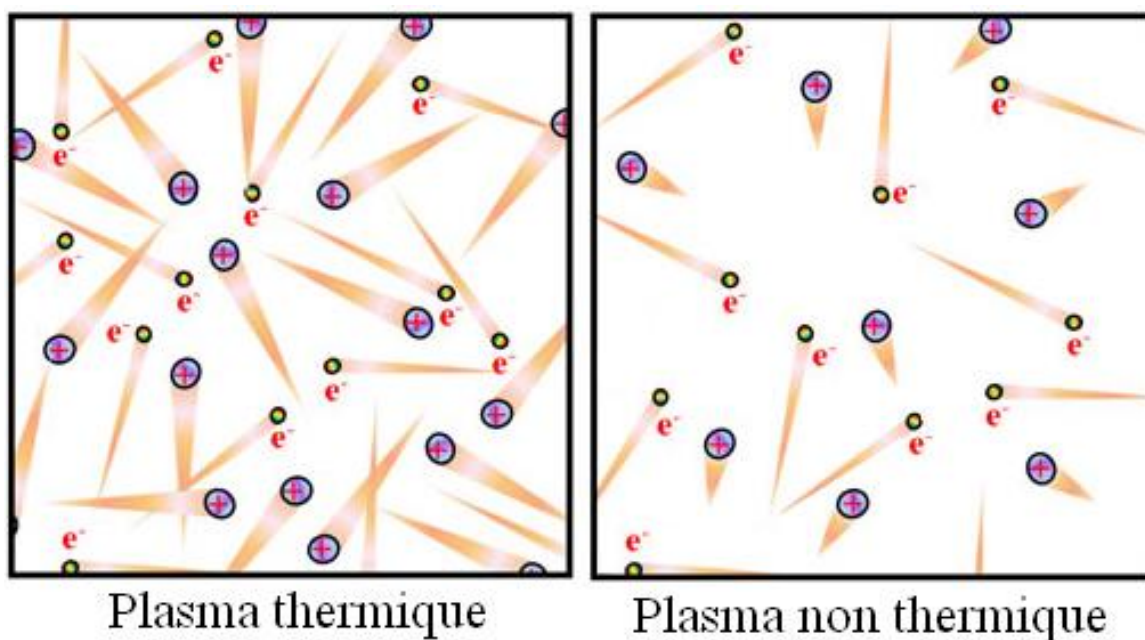


Figure 14 : Représentation schématique des différences entre plasma thermique et non thermique, d'après [Yan et al, 2016]

Au-delà de leur température qui peut avoir des effets germicides, les plasmas réagissent avec l'air pour former des dérivés réactifs de l'oxygène (ROS, pour Reactive Oxygen

Species) comme les radicaux hydroxyles $\text{OH}\cdot$ [Vandenbroucke et al, 2011] qui provoquent chez les microorganismes un stress oxydant pouvant conduire à l'inactivation des bioaérosols. Les plasmas thermiques permettent d'éliminer 80 à 95% des microorganismes (virus et bactéries) [Yang et al, 2011] dans l'air. Quant aux plasmas non thermiques, ils ont une efficacité de 30 à 45 % [Zhou et al, 2016] et sont donc moins intéressants, d'autant plus qu'ils génèrent plus d'ozone que les plasmas thermiques [Laroussi, 2002]. Il est à noter que l'inactivation des microorganismes par ROS est un phénomène chimique et qu'il demande un temps de contact entre le microorganisme aéroporté et le radical réactif. Cela implique que plus le débit d'air est rapide moins ce système de traitement est efficace. Le traitement par plasmas n'est donc pas adapté pour la désinfection rapide de grands volumes d'air.

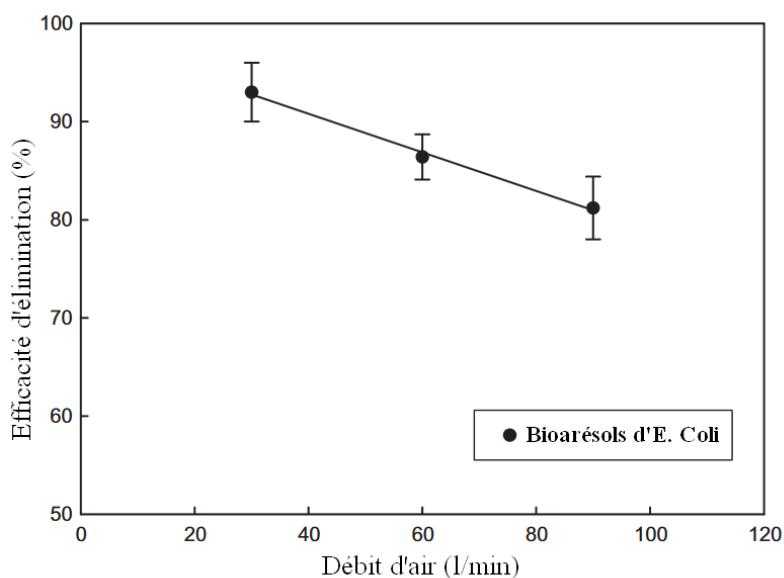


Figure 15 : Efficacité d'élimination de bioaérosols d'*E. Coli* en fonction du débit d'air dans un système de traitement à plasma thermique, d'après [Yang et al, 2011]

I.2.5 Photocatalyse

La photocatalyse est une forme de catalyse hétérogène dans laquelle le catalyseur, un oxyde ou un sel semi-conducteur, est activé par absorption de photon. Une fois activé, le catalyseur va être capable de réduire le dioxygène de l'air pour former des anions radicalaires superoxydes $\text{O}_2\cdot^-$ et d'oxyder l'eau présente dans l'air pour former des radicaux hydroxyles $\text{OH}\cdot$ [Oshida, 2013]. Or, comme dit en I.2.4, ces radicaux ainsi que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 peuvent induire un stress oxydant sur les microorganismes et entraîner leur inactivation. Le mécanisme général de la photocatalyse est présenté en Figure 16.

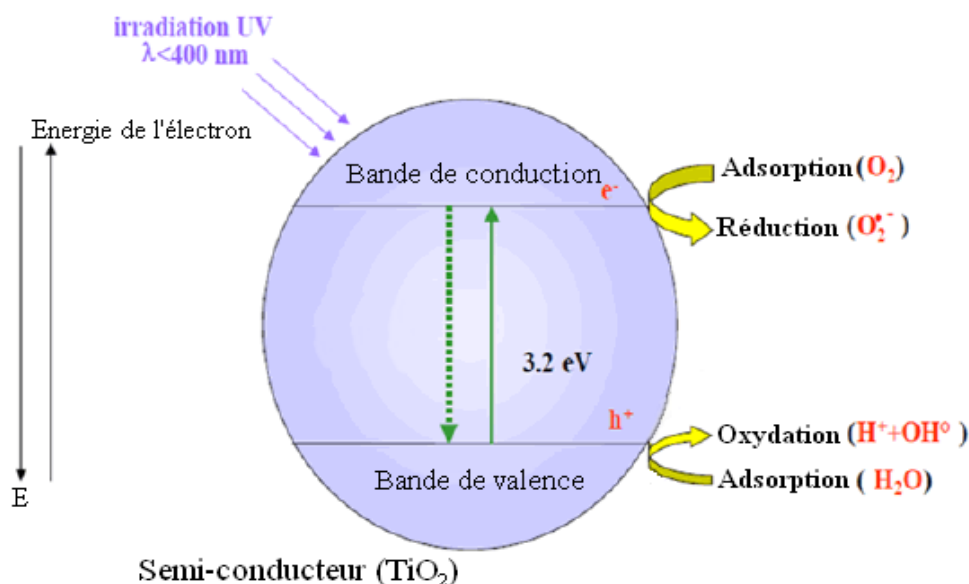


Figure 16 : Mécanisme de la photocatalyse, d'après [Ra, 2016]

Le photocatalyseur le plus efficace est le dioxyde de titane TiO₂ et ses effets germicides ont été constatés pour la première fois en 1985 en milieu aqueux [Mastunaga et al, 1985]. L'action germicide du TiO₂ est due aux radicaux dont il catalyse la production. Ces derniers provoquent la peroxydation des phospholipides de la membrane cellulaire des microorganismes ainsi que de l'oxydation intracellulaire conduisant à la lyse cellulaire [Kowalska et al, 2019]. Cette action oxydante touche tous les types de microorganismes à l'exception des kystes d'*Acanthamoeba* et des conidiospores de *Trichoderma asperellum* qui semblent y être résistants [Foster et al, 2011]. Si tous les autres microorganismes aéroportés sont sensibles à l'action germicide photocatalytique, elles ne le sont cependant pas de la même façon. Ainsi, les bactéries Gram-positives sont plutôt plus résistantes que les Gram-négatives face au traitement par TiO₂ [Pal et al, 2005]. Il est également à noter que les spores sont plus résistantes que les cellules végétatives, ce qui est le cas avec sensiblement tous les types de traitement (Figure 17).

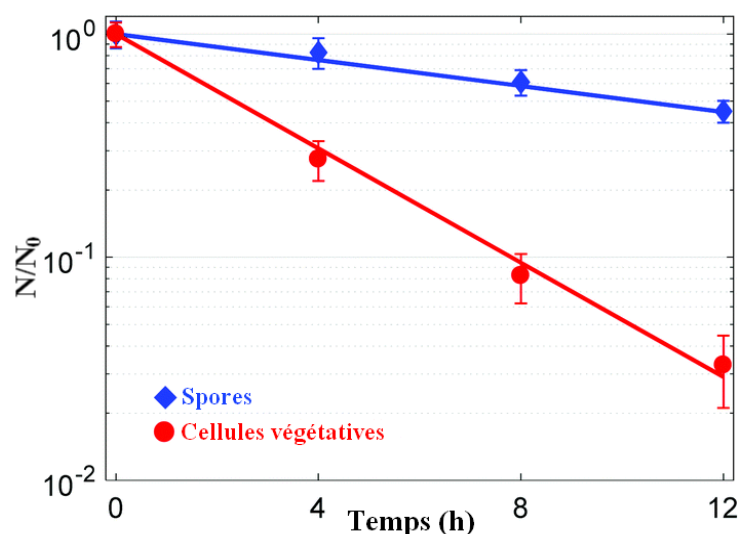


Figure 17 : Inactivation de bioaérosols de *B. subtilis* (Gram-positif) par photocatalyse utilisant TiO₂ comme photocatalyseur, d'après [Zacarias et al, 2019]

La photocatalyse étant un phénomène de surface, elle a besoin de contact entre les particules de TiO_2 et les microorganismes pour être efficace [Cheng et al, 2009]. Cela se voit particulièrement sur la Figure 17 où 8h sont nécessaires pour diviser par dix la population de cellules végétatives de *B. subtilis*. Le traitement photocatalytique de l'air pose donc des problèmes en termes d'efficacité car des systèmes trop lents peuvent ne pas réussir à juguler l'arrivée de nouveaux microorganismes (via les sources évoquées en I.1.2) dans le lieu traité. Pour maximiser la surface spécifique photocatalytique des poudres nanométriques ou des supports composites nanostructurés [Evstratov et al, 2005] sont utilisées. L'utilisation de poudres nanométriques de TiO_2 soulève également des questions quant à leur relargage potentiel [Olabarietta et al, 2012 ; Dylla et Hassan, 2012 ; Kylafis et al, 2019] et à leur toxicité si elles venaient à se retrouver dans l'air. En effet, ces poudres combinent les effets sur les voies respiratoires des poudres nanométriques (voir Figure 8, I.1.3) et des risques quant à leur capacité à générer des dérivés réactifs de l'oxygène (ROS) qui peuvent provoquer des inflammations et faciliter le développement de cellules cancéreuses [Panieri et Santoro, 2016]. Ces risques sont jugulés dans le cas de dioxyde de titane fixe car les ROS réagissent très rapidement dans les systèmes de traitement et n'en sortent donc pas. Si jamais des poudres de TiO_2 se retrouvent dans l'air et que des UV les activent (fenêtre ouverte ou source artificielle d'UV), il peut en revanche y avoir une génération de ROS qui contrebalancerait les bénéfices du traitement de l'air [Vernez et al, 2017].

I.2.6 Espèces oxydantes non photocatalytiques

Sans passer par la photocatalyse, il est possible d'utiliser des espèces oxydantes, en particulier des oxydes métalliques en application germicide dans l'air comme des catalyseurs d'oxydation. Dans un premier temps, et c'est également ce qu'il s'est passé pour la photocatalyse, les oxydes métalliques ont été testés pour l'oxydation de composés organiques volatils dans l'air (COVs). L'enjeu était alors de remplacer les catalyseurs utilisant des métaux nobles comme le palladium par des composés moins onéreux [Lahousse et al, 1998]. Les propriétés des oxydes métalliques ont alors été étudiées dans l'optique d'oxyder le formaldéhyde, un polluant de l'air intérieur [Miao et al, 2019] (Figure 18 et Tableau 9).

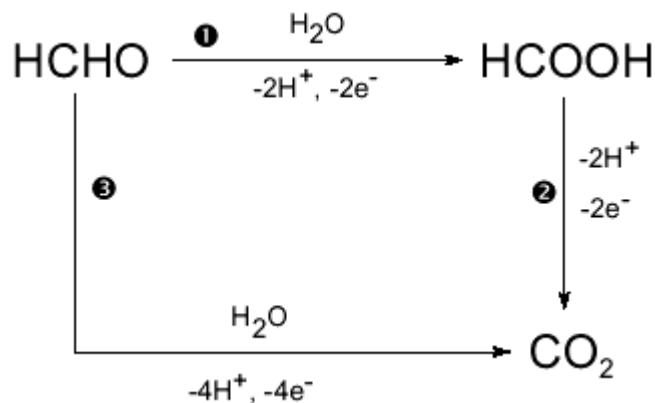


Figure 18 : Voies d'oxydation du formaldéhyde, d'après [Motheo et al, 2000]

Tableau 9 : Efficacité d'élimination du formaldéhyde dans l'air par différents oxydes à température ambiante, d'après [Sekine et al, 2002]

Oxyde métallique	Efficacité d'élimination(%)	ΔCO_2 (%)
Ag ₂ O	93	-0,020
MnO ₂	91	0,030
TiO ₂	79	0,000
CeO ₂	60	0,005
CoO	60	0,005
Mn ₃ O ₄	53	0,010
PdO	53	0,000
WO ₃	40	0,000
Fe ₂ O ₃	20	0,010
CuO	20	0,000
V ₂ O ₅	7	0,000
ZnO	7	0,000
La ₂ O ₃	0	-0,010
Contrôle	0	-

Selon le Tableau 9, l'oxyde métallique le plus efficace parmi les composés testés est le dioxyde de manganèse MnO₂. En effet, si l'oxyde argenteux Ag₂O a une meilleure efficacité d'élimination, le fait qu'il n'y ait pas de production de CO₂ suggère que c'est par adsorption que ce

dernier retire le formaldéhyde de l'air et non pas par oxydation. Le dioxyde de manganèse quant à lui combine une bonne capacité d'élimination et la formation la plus importante de CO₂.

L'activité oxydante du dioxyde de manganèse passe par la formation de groupes hydroxyles à sa surface et est liée à l'humidité. Effectivement, la présence d'eau dans l'air ou dans le matériau permet de remplacer les groupes hydroxyles impliqués dans l'oxydation [Wang et al, 2015]. Un des défauts du dioxyde de manganèse est qu'il lui faut une grande surface spécifique pour être efficace et qu'en même temps les particules de MnO₂ ont tendance à s'agréger entre elles par forces Van der Waals, ce qui diminue la surface active disponible [Awan et al, 2016].

Les capacités germicides du dioxyde de manganèse ont été testées en milieux aqueux dans des systèmes chitosane-dioxyde de manganèse afin d'éviter les problèmes d'agrégation (Tableau 10).

Tableau 10 : Efficacité germicide de systèmes chitosane-MnO₂, d'après [Anwar, 2018]

Souches utilisées	Incubation (h)	Efficacité d'élimination (%)	
		Chitosane	Chitosane-MnO ₂
<i>E. coli</i> O157:H7	12	0	40
	24	0	58
<i>Staphylococcus aureus</i>	12	0	36
	24	0	61

Comme les autres types de traitements fonctionnant avec de l'oxydation et de l'adsorption, les oxydes métalliques comme le dioxyde de manganèse ont besoin de temps de contact avec les microorganismes pour les oxyder. Cependant, contrairement aux plasmas et à la photocatalyse, il n'y a pas besoin d'activation énergétique pour faire fonctionner ce type de traitement germicide.

I.2.7 Métaux et ions métalliques

Les métaux et ions métalliques sont connus en médecine pour leurs propriétés germicides. Les ions métalliques ont une meilleure efficacité antimicrobienne que les métaux ou les oxydes associés [Hans et al, 2013 ; Kędziora et al, 2018] mais sont plus difficiles à mettre en œuvre sur des supports solides. Au sein des ions métalliques, il faut distinguer en leur sein deux catégories.

D'une part, les ions métalliques qui n'ont pas de rôle biologique et ont une activité germicide à faible concentration comme les ions arsenic, mercure ou argent [Berger et al, 1976]. De l'autre, les ions qui ont des fonctions biologiques mais peuvent développer des propriétés cytotoxiques à hautes concentrations. Dans cette deuxième catégorie se trouvent par exemple les ions cuivre, cobalt ou zinc [Hamada, 2016].

Les tests menés en conditions aqueuses montrent que, sous forme métallique ou sous forme ionique, l'argent est le plus efficace des composés métalliques germicides, en particulier contre *E. coli* (Figure 19).

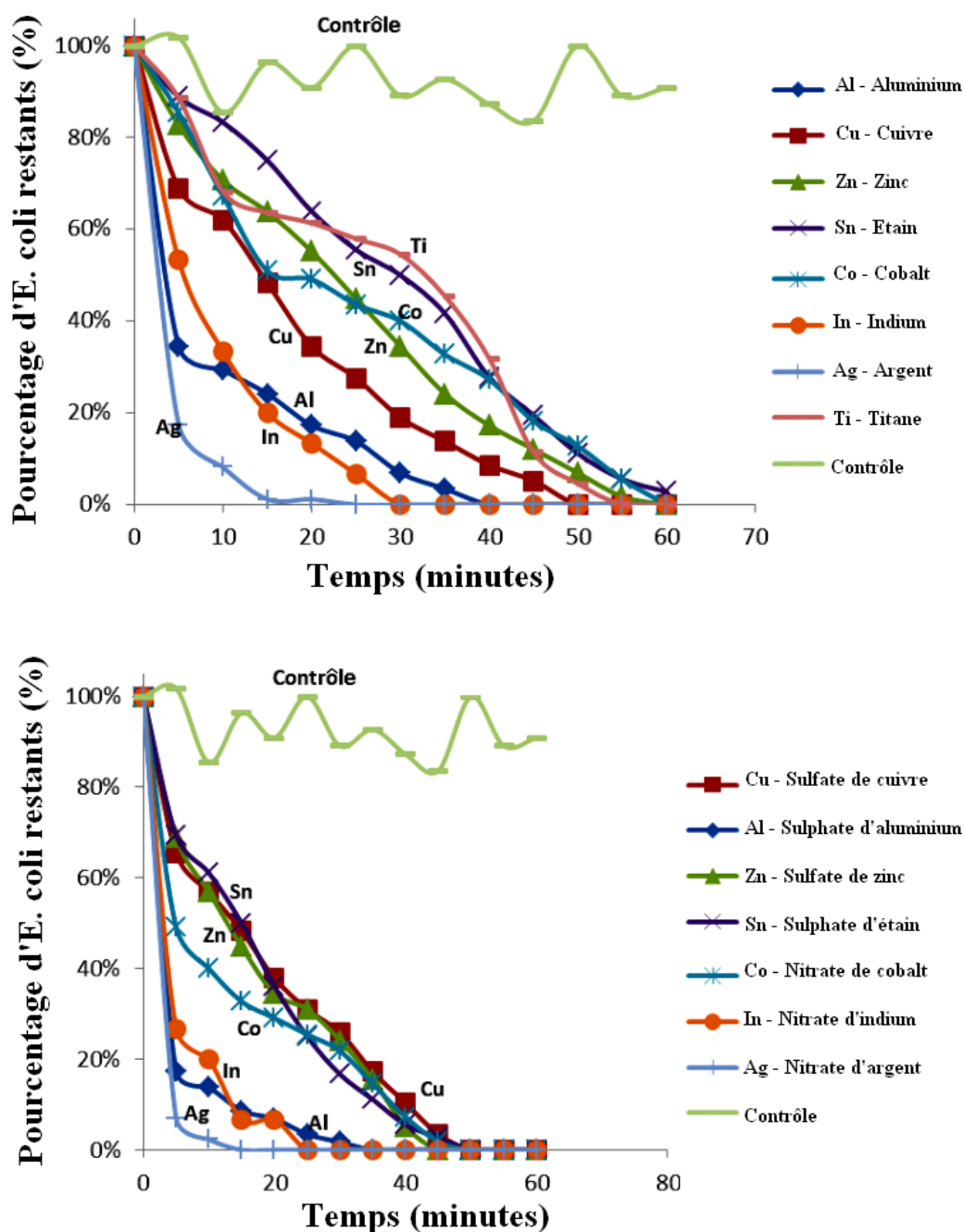


Figure 19 : Evolution du pourcentage d'*E. coli* au cours du temps en présence de métaux (en haut) et de composés métalliques (en bas), d'après [Varkey et al, 2013]

Les ions Ag^+ permettent d'inhiber la croissance de la plupart des bactéries à partir d'une concentration aussi faible que 10 ppm [Schierholz et al., 1998]. Cette efficacité à très faible concentration peut s'expliquer par ses différents types d'actions sur les bactéries et sa bioaccumulation [Lansdown, 2006] [Mitmet, 2011] (Figure 20). En effet, les ions Ag^+ peuvent interagir avec les groupements thiols (SH^-) des enzymes et des protéines [Furr et al., 1994] mais également avec l'ADN, tant sur les groupements phosphates que sur les bases azotées [Feng et al., 2000]. Les ions Ag^+ peuvent ainsi s'intercaler dans l'ADN des cellules [Roy et al., 2015]. Ces interactions vont avoir quatre conséquences majeures sur le fonctionnement de la cellule : le blocage de la réplication d'ADN ce qui va stopper la croissance bactérienne, le délabrement de la paroi et de la membrane cellulaire, le détachement de la membrane cytoplasmique et enfin une altération voire une inhibition des enzymes et de leur activité [Feng et al., 2000]. Cette dernière action peut mener au relargage par les bactéries d'ions K^+ afin de maintenir une pression osmotique interne constante [Jung et al., 2008]. Il est important de noter que si les ions argent ont une action germicide sur toutes les cellules procaryotes, cette action est plus ou moins importante en fonction des types de microorganismes [Jung et al., 2008]. Ainsi les bactéries à Gram positif comme *S. aureus* n'ont pas leur membrane détruite par Ag^+ , contrairement à *E. coli* [Feng et al., 2000]. Cela peut s'expliquer par le fait que la paroi des bactéries, qui est constituée de peptidoglycane, est plus épaisse chez les bactéries Gram-positives.

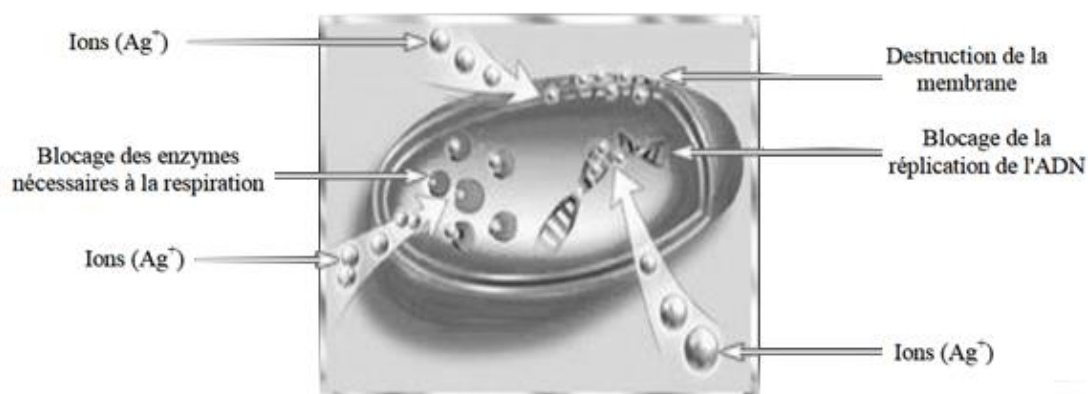


Figure 20 : Mécanismes d'action des ions argent sur les microorganismes, d'après [Mitmet, 2011]

L'argent métallique, lui, est le plus souvent utilisé sous la forme de nanoparticules supportées. Ces dernières peuvent s'infiltrer dans la membrane cellulaire des microorganismes et augmenter la perméabilité de cette membrane, empêchant les cellules de réguler leurs mécanismes biologiques et entraînant leur mort [Sondi et Salopek-Sondi, 2004]. Testées dans l'air, l'argent supporté permet de traiter des microorganismes comme *S. epidermidis* (Gram-positive) ou *E. coli* (Gram-négative) en un temps de l'ordre de la minute (Figure 21).

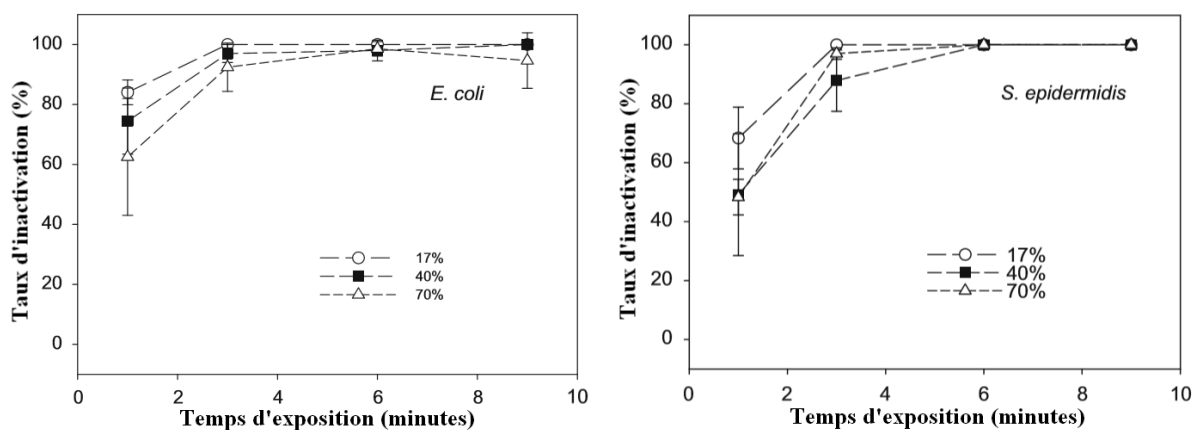


Figure 21 : Taux d'inactivation de bioaérosols de bactéries par nanoparticules d'argent supportées en fonction du taux d'humidité, d'après [Lee et al, 2010]

I.2.8 Structures abrasives

L'abrasion mécanique de microorganismes a été observée pour la première fois avec les grains de sable marin et des expériences entre des grains de sable secoués et d'autres laissés immobiles ont permis de mettre en évidence l'impact négatif qu'avait l'abrasion sur le développement de microorganismes [Meadows et Anderson, 1968 ; Miller, 1989]. Le phénomène a également été observé avec l'utilisation d'une spatule en verre pour l'étalement de solutions bactériennes et les résultats obtenus révèlent alors une influence spécifique sur les bactéries Gram-négatives [Hedderich et al, 2011] comme montré sur le Tableau 11.

Tableau 11 : Impact de l'utilisation d'une spatule en verre sur le nombre d'UFC obtenues pour différentes souches bactériennes, d'après [Hedderich et al, 2011]

		UFC obtenues			
		Utilisation d'une spatule (temps d'utilisation)			Sans spatule
		5 s	10 s	20 s	
Gram -	<i>E. coli</i> ATCC 8739	97 ± 11	40 ± 13	22 ± 4	109 ± 9
	<i>P. aeruginosa</i> ATCC 9027	66 ± 14	30 ± 9	11 ± 5	59 ± 9
Gram +	<i>B. subtilis</i> ATCC 6633	34 ± 8	28 ± 8	29 ± 9	30 ± 5
	<i>S. aureus</i> ATCC 6538	74 ± 6	77 ± 8	85 ± 7	88 ± 13

Dans la lyse par abrasion par des billes, c'est le taux de cisaillement qui est à l'origine de la destruction des parois [Doebler et al, 2009]. Cette découverte a permis le développement de systèmes mécaniques pour provoquer la lyse chez des espèces résistantes comme les spores de *Bacillus* [Vandeventer et al, 2011]. L'inactivation des microorganismes par abrasion est également possible en milieu sec (sans eau) [Jones et al, 2005] (Figure 22) et est donc une voie d'exploration pour le traitement de bioaérosols. Cette méthode présente l'avantage de ne pas générer de coproduits nocifs comme l'ozone ou le monoxyde de carbone.

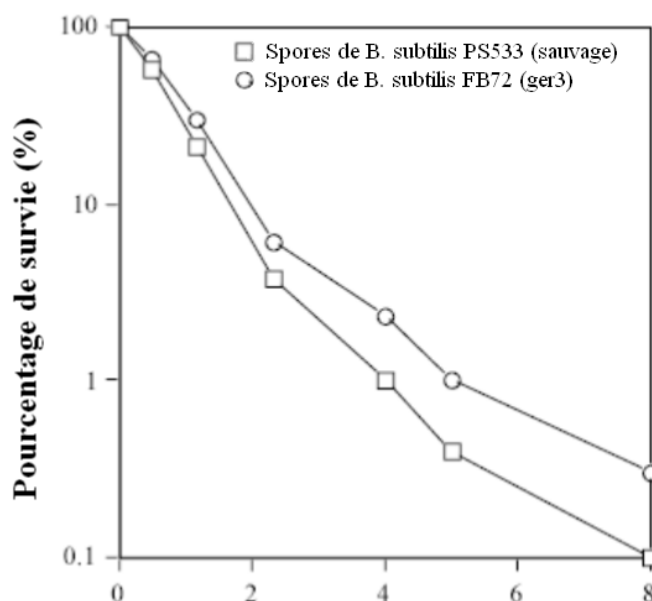


Figure 22 : Traitement à sec de spores dormantes de *B. subtilis* via abrasion par billes de verre, d'après [Jones et al, 2005]

I.3 Evaluation des propriétés germicides d'un matériau

Lors du développement de matériaux germicides pour le traitement de l'air, il faut choisir la ou les méthodes de tests à appliquer au matériau selon son usage afin de déterminer son potentiel antimicrobien. De fait, il existe une multitude de tests délivrant des informations différentes. Il sera question ici d'abord des tests en conditions aqueuses car ce furent les premiers à être développés et ensuite des tests utilisant des bioaérosols pour se rapprocher des conditions d'applications des matériaux envisagés.

I.3.1 Tests en conditions aqueuses

L'utilisation de suspensions microbiennes en milieu aqueux est l'approche la plus courante pour l'évaluation du potentiel germicide d'un matériau. En effet, les méthodes qu'elle englobe sont simples à mettre en œuvre et reproductibles.

Le test de zone d'inhibition est un test diffusif statique permettant l'évaluation et la comparaison de matériaux germicides. Inspiré de la méthode Kirby-Bauer [Murray, 2015] et des antibiogrammes [Balouiri et al, 2016], ce test consiste à verser sur une boîte de Pétri une suspension bactérienne permettant le développement d'un lit bactérien, puis à y déposer un morceau du matériau à tester. Le tout est alors incubé. Après incubation, une mesure de la zone dans laquelle les microorganismes ne se sont pas développés permet de déterminer un rayon moyen d'inhibition [Yılmaz Atay et Çelik, 2017].

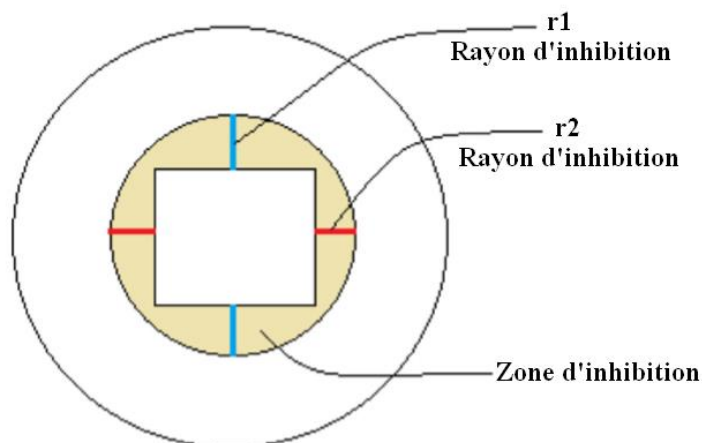


Figure 23: Schéma de test de zone d'inhibition, d'après [Yılmaz Atay et Çelik, 2017]

Lors d'un test de zone d'inhibition, le matériau est au contact de la suspension bactérienne pendant toute la durée du test, de l'ordre de la journée. De plus, c'est un test diffusif. Les matériaux ne diffusant pas dans l'eau ne peuvent avoir de rayon d'inhibition. Ce test est donc particulièrement adapté aux composés actifs pouvant diffuser (MnO_2 , ions métalliques, etc.) et fonctionnant sur des temps de contact assez longs.

La mesure de l'activité antimicrobienne d'un matériau peut également s'effectuer en plaçant plus directement la suspension bactérienne au contact du matériau testé. C'est ce qui est proposé par la norme [ISO 22196](#), traduction de la norme japonaise JIS Z 2801, qui est le test standard pour l'évaluation des propriétés germicides des matériaux non poreux [Ojeil et al, 2013]. Ce test consiste à déposer sur une suspension bactérienne sur 25 cm^2 ($5 \times 5\text{ cm}$) du matériau à tester et à incubé le tout [Campos et al, 2016] puis à récupérer la solution incubée pour la déposer sur une gélose pour incubé

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

à nouveau et dénombrer les microorganismes. Un schéma des différentes étapes de la méthode est présenté en Figure 24. Le dénombrement s'effectue en comptant les colonies visibles à l'œil nu présentes sur les boîtes de Pétri incubées. Il est considéré qu'une colonie provient d'un seul microorganisme et c'est pourquoi le compte est exprimé en unités formant colonie (UFC).

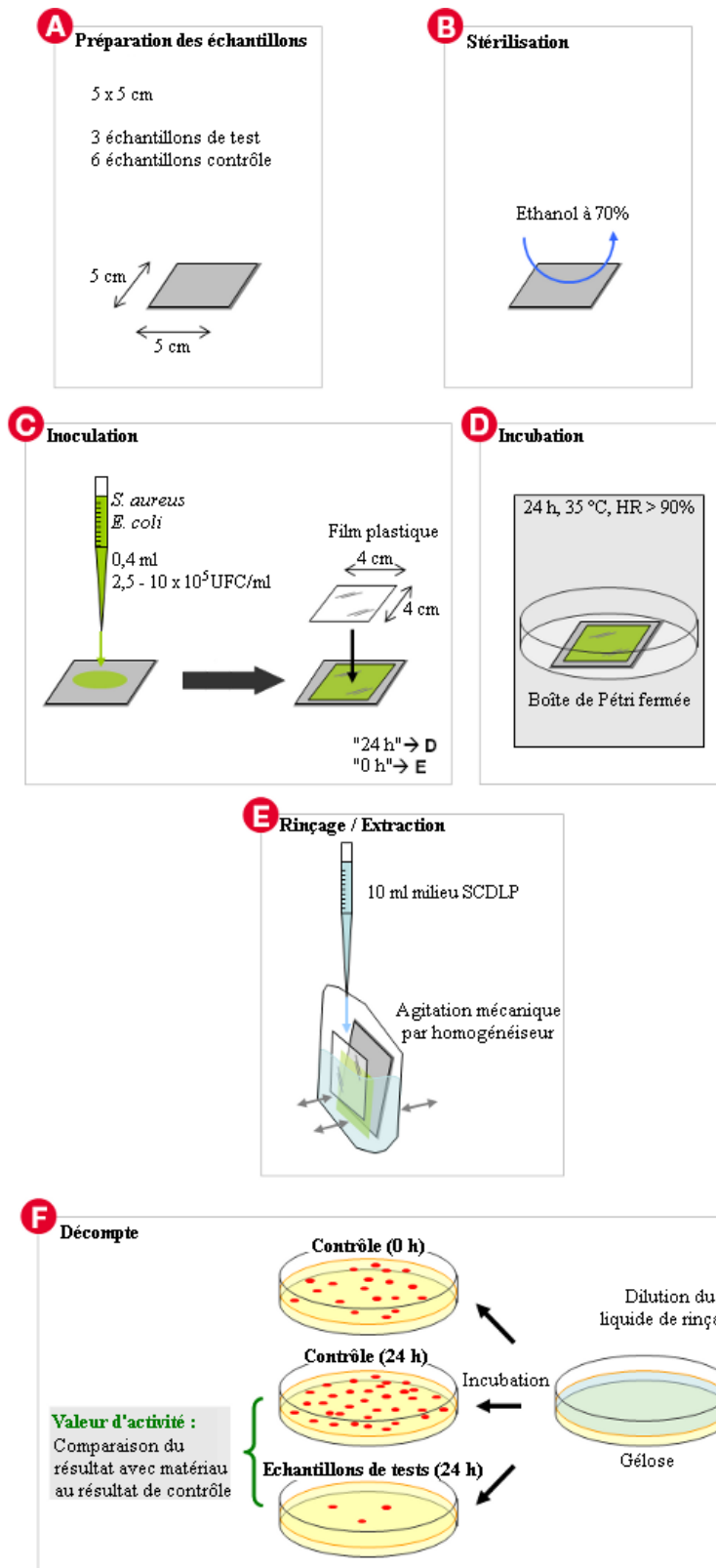


Figure 24 : Test des propriétés germicides d'un matériau, d'après [ISO 22196, 2011] et [Windler et al, 2013]

Le test proposé par la norme ISO22916 a l'avantage par-rapport au test par zone d'inhibition de ne pas être un test diffusif. Il permet donc d'évaluer l'efficacité d'un matériau à son contact. Cependant il n'est pas adapté pour les matériaux poreux (rétention de liquide) et comme le test de zone d'inhibition il fonctionne avec de longs temps de contact. Ce test n'est donc pertinent que dans peu de cas et une nouvelle norme est en préparation pour combler les défauts de celle-ci [Martin, 2017].

Un autre test normalisé est celui proposé par la norme ASTM E2149 [ASTM E2149-13a, 2013]. Par-rapport aux tests précédents, il a la particularité d'être réalisé en conditions dynamiques. Dans ce test, la suspension bactérienne est agitée en présence du matériau à tester pendant 1h. Puis le matériau est enlevé et la suspension est diluée puis incubée sur milieu PCA (Plate-Count Agar, milieu non sélectif utilisé usuellement pour le dénombrement). Une mesure contrôle est également effectuée. La Figure 25 présente les différentes étapes de la méthode.

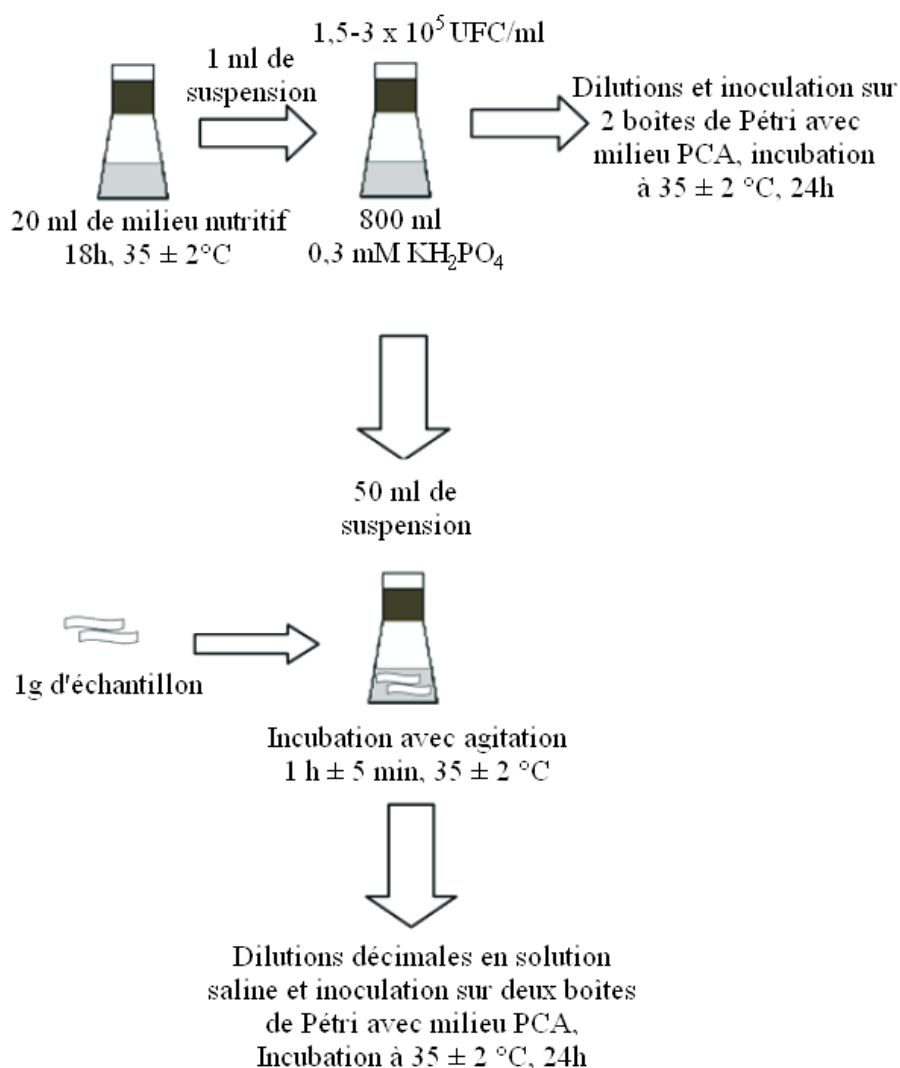


Figure 25 : Méthode ASTM E2149 pour la détermination des propriétés germicides d'un matériau, d'après [ASTM E2149-13a, 2013] et [Każmierczak et al, 2016]

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

Cette méthode présente l'avantage d'être beaucoup moins contraignante quant à la géométrie du matériau testé [[Van de Lagemaat et al, 2017](#)]. De plus, le temps de contact entre le matériau testé et la suspension bactérienne est d'une heure, ce qui est bien inférieur aux temps de contact précédemment rencontrés. Cela est dû au fait que la phase de croissance ne se fait pas au contact du matériau. Il est également plus simple avec cette méthode de réaliser une étude cinétique de l'inactivation des microorganismes [[Emam et al, 2014](#)]. Cependant, ce test ne permet pas de discriminer les mécanismes antimicrobiens diffusifs des phénomènes de surface. Il est donc nécessaire de le coupler à un test comme celui de zone d'inhibition pour évaluer les propriétés diffusives du matériau testé, que ces propriétés soient recherchées ou qu'au contraire elles doivent être évitées [[Sjollema et al, 2018](#)].

La norme ASTM E2722 [[ASTM E2722-14, 2014](#)] qui est prévue pour le test de l'activité antimicrobienne de tissus et de filtres à air suit le même principe que la norme ASTM E2149 [[Destri et al, 2016](#)].

Les tests en conditions aqueuses permettent d'accéder à des informations précieuses quant à l'efficacité et aux mécanismes germicides des matériaux. Ce sont également les méthodes qui sont privilégiées par les normes. Néanmoins, ces tests ne sont pas représentatifs des conditions d'utilisation de matériaux visant à traiter l'air intérieur. C'est pourquoi des tests utilisant des bioaérosols plutôt que des suspensions bactériennes ont été développés.

I.3.2 Tests avec un air synthétique chargé en bioaérosols

Les bioaérosols sont plus difficiles à utiliser pour des tests que les suspensions bactériennes aqueuses puisqu'il est plus difficile de contrôler la quantité de microorganismes se trouvant effectivement au contact du matériau. Malgré ce défaut, l'usage de bioaérosols pour le test des propriétés germicides a été développé en conditions statiques et dynamiques car il répond à deux demandes : tester les matériaux germicides dans des conditions plus réalistes d'utilisation et pouvoir tester des matériaux poreux [[Menetrez et al, 2002](#)].

En conditions statiques, il est ainsi possible de pulvériser des aérosols directement sur le matériau à tester, de laisser reposer puis de déposer le matériau dans une boîte de Pétri vide avant de couvrir le tout de milieu nutritionnel et d'incuber [[Haldar et al, 2016](#) ; [Waschinski et al, 2008](#)]. Le

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

développement des microorganismes va se faire uniquement sur la surface de matériau testé et pas sur toute la surface de la boîte de Pétri, comme illustré par la Figure 26.

Le test d'efficacité germicide par pulvérisation permet d'évaluer le comportement antimicrobien d'une surface prévue pour être utilisée dans l'air. Cependant, cette méthode a ses inconvénients et le principal est la difficulté à dénombrer les UFC [Van de Lagemaat et al, 2017]. Cet obstacle a deux causes : d'une part il n'y a pas de dilution effectuée après contact et la surface sur laquelle poussent les microorganismes est assez petite, ce qui conduit à une densité assez élevée d'UFC, au moins sur l'échantillon contrôle ; d'autre part, le dénombrement peut être compliqué par la couleur du matériau testé si cette dernière est dans des tons proches de la couleur des colonies microbiennes utilisées. Cette méthode est illustrée en Figure 26.

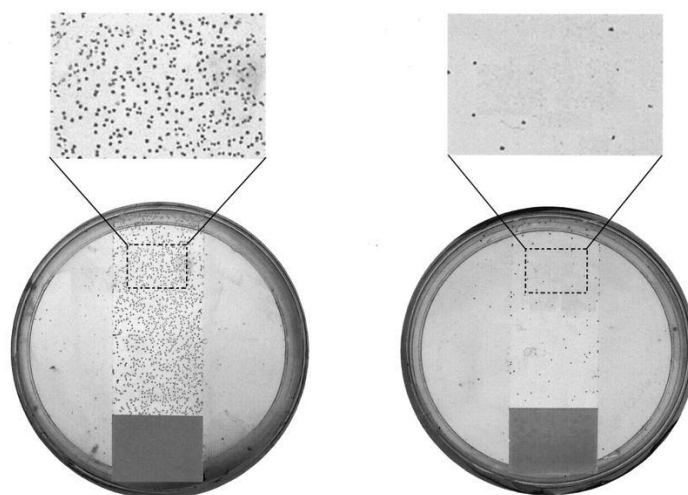


Figure 26 : Photos d'un verre non modifié (gauche) et d'un verre modifié par ajout de poly(bromure de 4-vinyl-N-alkylpyridinium) à sa surface (droite) sur lesquels des suspensions (10⁶ cellules/ml) de *S.aureus* ont été pulvérisées. Les verres ont été ensuite séchés à l'air pendant 2 minutes puis incubés sous un milieu nutritif à 37°C pendant une nuit, d'après [Tiller et al, 2001]

Des tests d'efficacité germicide en conditions dynamiques peuvent aussi être réalisés avec des bioaérosols générés. Il faut pour cela un système complexe composé de quatre éléments majeurs : la génération de bioaérosols, la pompe à air qui assure la circulation d'air au sein du système, l'enceinte de traitement et enfin un outil d'analyse ou d'échantillonnage. Un exemple dispositif en conditions dynamiques est représenté en Figure 27.

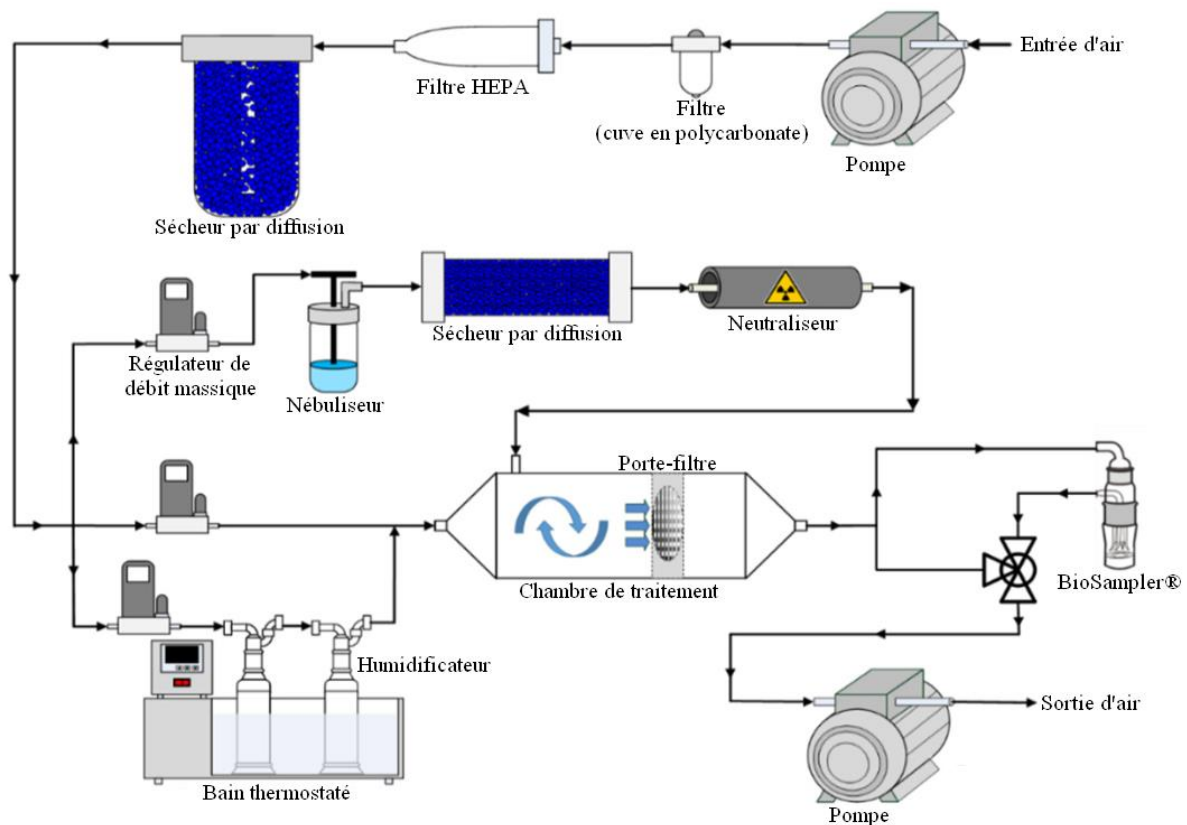


Figure 27 : Système de test en conditions gazeuses et dynamiques des propriétés germicides d'un filtre, d'après [Chen et al. 2016](#)

Au sein des outils d'échantillonnage se trouve par exemple le BioSampler, utilisé par Chen et al [Chen et al. 2016](#) (Figure 27), qui est classé dans la catégorie des « Impenger » ou impacteurs en milieu liquide. Cet échantillonneur fonctionne en faisant buller l'air traité dans de l'eau peptonée, un milieu de culture pour microorganismes.

L'étape de mise en suspension peut être évitée en utilisant à la place du BioSampler un impacteur. Un impacteur est un appareil permettant de collecter les microorganismes aéroportés en impactant l'air sur une boîte de Pétri gélosée qui est ensuite incubée [Yao et Mainelis, 2007](#) (Figure 28).



Figure 28 : BioSampler (à gauche) et impacteur d'air (à droite), deux techniques d'échantillonnage des bioaérosols

Il est également possible de se passer d'analyse ou d'échantillonnage se faisant pendant la période de fonctionnement du système de traitement. Ainsi certaines études favorisent des méthodes consistant à incuber sur milieu nutritif des matériaux après leur utilisation dans un système de traitement d'air [Miaśkiewicz-Pęska et Łebkowska, 2011 ; McCabe et al, 2013]. D'autres extraient les microorganismes de la surface des filtres en mettant ces derniers en suspension [Woo et al, 2015]. Le Tableau 12 résume les différents outils analytiques pour l'évaluation de systèmes de traitement d'air.

Tableau 12 : Outils analytiques pour l'évaluation de systèmes de traitement d'air

Technique de collecte	Débit de prélèvement (L/min)	Méthodes d'analyse associée	Sources
Impacteur en milieu liquide	12,5	Culture sur boîtes	[Chen et al, 2016]
		Analyse au microscope	
		Réaction en chaîne par polymérase (PCR)	
Impacteur d'air	25-100	Culture sur boîtes	[Yao et Mainelis, 2007]
Extraction sur matériaux actifs	-	Culture sur boîtes	[Miaśkiewicz-Pęska et Łebkowska, 2011]
			[Woo et al, 2015]
		Microscopie à fluorescence	[McCabe et al, 2013]

I.3.3 Utilisation d'air ambiant pour l'évaluation des propriétés germicides d'un matériau

Si les tests évoqués sont le plus souvent faits avec des souches microbiennes sélectionnées et des bioaérosols générés, il est également possible de travailler avec de l'air ambiant. L'air ambiant a ceci de particulier que sa composition est très variable [Frankel et al, 2012] et présente une grande diversité de microorganismes. C'est pourquoi l'utilisation de milieux de culture pour le dénombrement lorsque de l'air ambiant est utilisé comme source de bioaérosols présente des limites importantes. De fait, s'il existe des milieux nutritionnels à large spectre [Malik, 1992], il n'en existe aucun à ce jour qui puisse faire croître tous les types de microorganismes. Les trois méthodes les plus utilisées pour dénombrer sans utiliser de milieu de culture sont la microscopie à fluorescence, la cytométrie en flux et la PCR (pour Polymerase Chain Reaction) quantitative. En effet ces méthodes permettent le dénombrement et une évaluation à spectre large.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

La microscopie à fluorescence permet de compter des cellules vivantes grâce à l'utilisation de molécules fluorochromes (ou fluorophores) ou de nanoparticules fluorescentes [Holzinger et al, 2014] qui vont se lier avec certaines parties des cellules pour les mettre en évidence [Lichtman et Conchello, 2005]. Le décompte se fait ensuite manuellement en utilisant le microscope à fluorescence pour visualiser les cellules « colorées ». Il est à noter que la coloration comme le décompte se font en milieu aqueux et qu'il faut d'abord mettre en solution les microorganismes aéroportés avant de procéder aux autres étapes de l'analyse.

Les fluorochromes sont des molécules qui quand elles reçoivent une excitation à une certaine longueur d'onde émettent de la lumière de fluorescence à une autre longueur d'onde. En filtrant pour ne voir que la longueur d'onde d'émission, il est alors possible de distinguer ces molécules et les systèmes auxquels elles se sont liées. Le Tableau 13 présente les marqueurs les plus utilisés.

Tableau 13: Marqueurs fluorophores utilisés en microbiologie, d'après [Espinosa et Tourneur, 2015]

Cible biologique	Marqueurs fluorophores
ADN	4',6-diamidino-2-phénylindole (DAPI)
Ions	Fluo-3 pour le marquage des ions Ca ²⁺
Membranes	Molécules lipophiles fluorescentes
Protéines	Protéines de fusion fluorescentes
	Bi-arsenates (FlAsH-EDT2)
	Produits naturels spécifiques (Phalloïdine FITC par exemple)
	Anticorps fluorescents
Sucres	Lectines-FITC, Concanavale A

L'utilisation de la microscopie à fluorescence est très utile pour quantifier des petits échantillons contenant plusieurs souches différentes. Il peut être difficile de quantifier de grands échantillons, d'autant plus que le décompte doit être effectué rapidement pour éviter une influence trop importante du photoblanchiment (perte de fluorescence des fluorochromes) [Duan, 2014] et de la phototoxicité [Icha et al, 2017]. A ce jour, le 4',6-diamidino-2-phénylindole (DAPI) est le fluorochrome le plus utilisé pour marquer les cellules lors de l'analyse de bioaérosols [Wéry, 2014 ; Xie et al, 2017 ; Tang et al, 2018].

Une autre technique utilisant les fluorochromes est la cytométrie en flux, une méthode d'analyse consistant à faire défiler devant un ou plusieurs lasers une suspension bactérienne. Cette technique a la particularité de ne pas être à la base une technique de dénombrement mais de caractérisation des cellules par ses propriétés optiques, ce qui en fait une analyse multi-paramètres très

intéressante pour vérifier si des matériaux germicides ont une action préférentielle sur certains types de microorganismes [Macey, 2007]. La cytométrie en flux peut être utilisée pour dénombrer les cellules en ajoutant des particules fluorescentes à l'échantillon testé [Stewart et Steinkamp, 1982].

Plus précisément, trois paramètres sont utilisés en cytométrie en flux. La fluorescence d'abord permet de quantifier des marqueurs cellulaires et également de discriminer des sous-groupes par l'utilisation de marqueurs spécifiques [Alexis et al, 2010]. Ensuite la diffusion de la lumière aux petits angles ou « en face » (Forward scatter) est liée au diamètre des cellules, ce qui permet une évaluation comparative de la taille des cellules de l'échantillon [Darzynkiewicz et al, 2004]. Il est également possible d'estimer quantitativement la taille des cellules en ajoutant à la suspension des particules de référence dont les caractéristiques sont connues [Wang et Hoffman, 2017]. Enfin, la diffusion de la lumière aux grands angles ou latérale (Side scatter) permet d'évaluer la granularité et la complexité des cellules [Adan et al, 2017]. Un résultat d'analyse par cytométrie en flux est présenté le plus souvent comme un diagramme de dispersion bidimensionnel avec pour abscisse la diffusion aux petits angles (Forward Scatter) et en ordonnée la diffusion aux grands angles (Side scatter). Un exemple est donné en Figure 29. La viabilité des particules peut être évaluée en cytométrie en flux même si cette détection a des limites [Nocker et al, 2017].

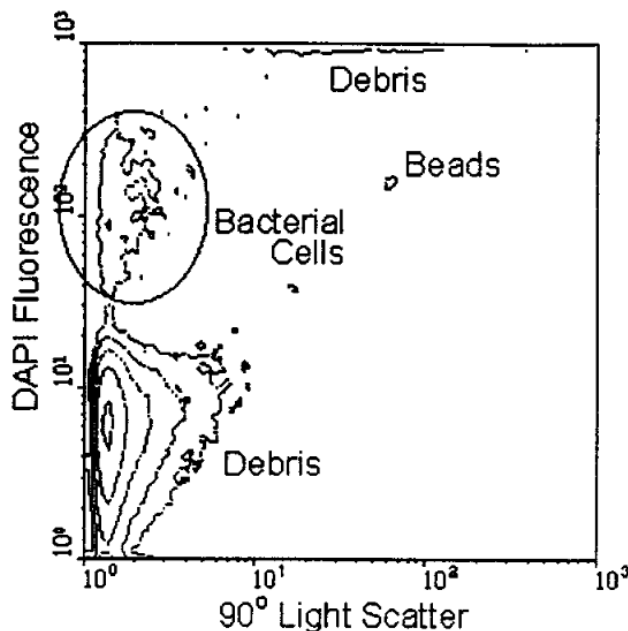


Figure 29 : Diagramme de dispersion d'un échantillon de bioaérosols issu d'une porcherie, d'après [Lange et al, 1997]

La dernière méthode la plus utilisée pour l'évaluation de la flore totale est la PCR (réaction en chaîne de la polymérase, Polymerase Chain Reaction en anglais) quantitative. La réaction en chaîne de la polymérase permet de répliquer des fragments d'ADN de façon à détecter des microorganismes présents en très faible quantité [Mullis et al, 1986].

Cette analyse repose sur l'utilisation en suspension aqueuse d'un mélange d'ADN (à identifier ou à quantifier), d'acides nucléiques, d'amorces complémentaires qui vont se fixer sur l'ADN cherché et de taq polymérase, un complexe enzymatique intervenant dans la réplication de l'ADN qui présente la particularité d'être thermostable. Avec ce mélange, il est possible d'effectuer une répétition de cycles d'amplification d'ADN. Chaque cycle se passe en trois temps : la dénaturation, l'hybridation et l'élongation [Valones et al, 2009]. La dénaturation de l'ADN se fait par montée en température à 95°C. A cette température les deux brins d'ADN se séparent l'un de l'autre. Ensuite, en redescendant entre 60 et 65°C, les amorces vont se fixer sur les brins d'ADN (ou s'appairer entre elles si elles sont en excès). Enfin, une température de 72°C est appliquée, ce qui conduit à l'élongation : la taq polymérase allonge les amorces en utilisant pour cela les acides nucléiques présents dans le mélange.

Lors des premiers cycles, l'élongation se fait sur de longs brins d'ADN mais à partir du 3^{ème} cycle apparaissent les amplicons : des brins d'ADN bornés par les amorces choisies (Figure 30).

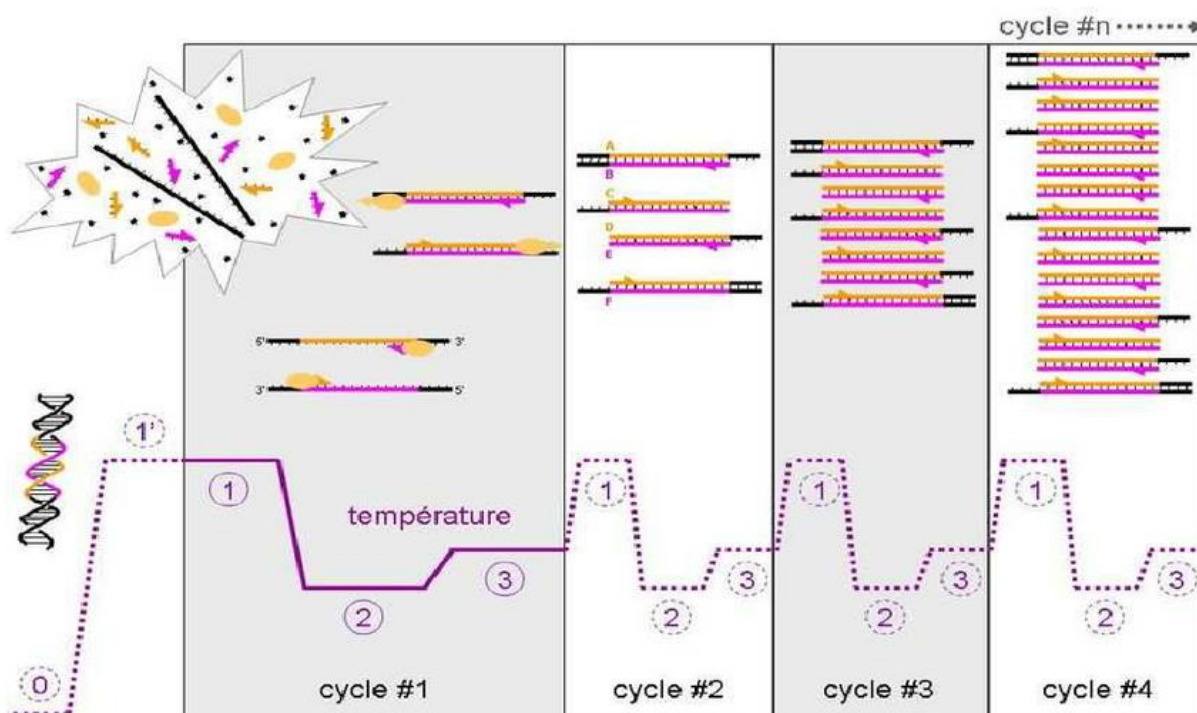


Figure 30 : Principe de la PCR. 1 : dénaturation, 2 : hybridation, 3 : élongation, d'après [Pruvot, 2009]

Pour visualiser les amplicons, la méthode la plus commune est d'utiliser du SYBR Green, un composé qui va être fluorescent uniquement lorsqu'il est intercalé au sein d'ADN double brin. Un suivi de la fluorescence permet alors de suivre l'amplification au cours des cycles. Cependant, pendant les premiers cycles, la fluorescence n'est pas assez forte pour être détectée. A contrario, au bout d'un grand nombre de cycles les capteurs de fluorescence saturent. Il en résulte des courbes sigmoïdes comme celle exposée en Figure 31.

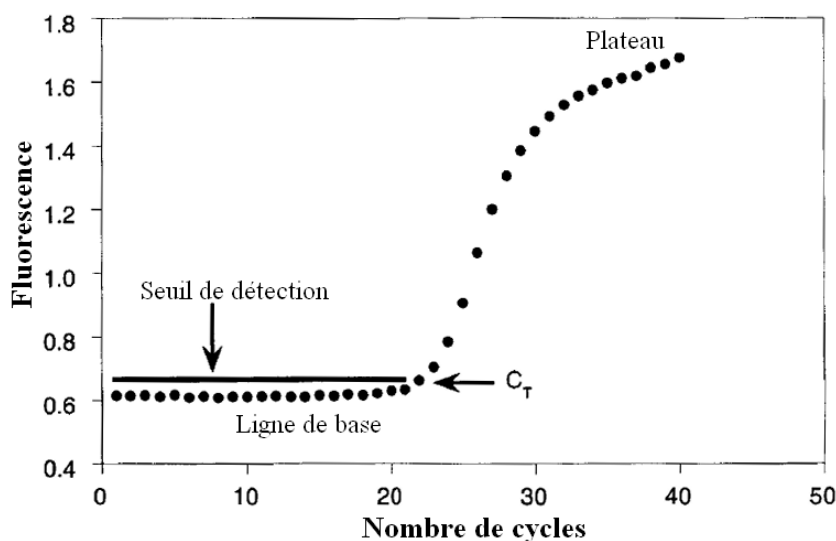


Figure 31 : Évolution de la fluorescence en fonction du nombre de cycles, d'après [Heid et al, 1996](#)

En étudiant la phase de croissance exponentielle, il est possible de déterminer la quantité initiale d'ADN présent [\[Pfaffl, 2001\]](#). Dans le cas de l'étude de bioaérosols, l'utilisation de la PCR permet de quantifier la quantité totale de bactéries au sein d'un échantillon en ciblant le gène codant pour l'ARNr 16S. En effet, ce gène se trouve dans toutes les bactéries et permet donc l'analyse d'échantillons multi-souches [\[Renvoisé, 2012\]](#). Cela ne permet cependant pas de quantifier les fungi et les virus présents au sein des bioaérosols.

L'utilisation d'air ambiant est donc possible pour le test des propriétés germicides d'un matériau mais cela complique l'évaluation quantitative de l'efficacité dudit matériau car les techniques actuelles nécessitent de faire passer en solution les microorganismes aéroportés et de rendre visibles les échantillons.

Conclusion

Les bioaérosols constituent donc un microbiote extrêmement riche et complexe de par la diversité des sources des microorganismes aérosolisés. Dans l'air intérieur, les bioaérosols proviennent majoritairement de l'extérieur mais les occupants du bâtiment, les animaux domestiques ou encore les canalisations et même les systèmes de traitement d'air sont des sources spécifiques de microorganismes. Les bioaérosols de l'air intérieur sont également un milieu très variable. Ils dépendent ainsi de la saison, du nombre d'occupants, de l'activité réalisée dans la pièce et d'autres nombreux paramètres. Il est donc difficile de modéliser leur composition. L'air intérieur est également porteur de risques pour la santé humaine puisque l'air est un vecteur d'infections. Ainsi, la légionellose, la tuberculose mais également la coqueluche sont ainsi des maladies qui se transmettent via les bioaérosols.

C'est pour pallier ces risques que des systèmes de traitement d'air ont été développés. Cependant, la plupart des méthodes existantes à ce jour sont énergivores et peuvent produire des molécules toxiques pour l'homme comme l'ozone. C'est le cas du traitement par plasma et de l'ionisation. Des méthodes comme la photocatalyse utilisent principalement des poudres nanométriques et sont donc susceptibles de relarguer des nanoparticules dans l'environnement. Il y a donc un manque de techniques qui combinent une absence de toxicité et une faible consommation énergétique.

Un autre point d'intérêt est l'analyse des capacités germicides des systèmes d'assainissement de l'air. Des tests de références existent mais ils impliquent pour la plupart l'utilisation de milieux aqueux et nécessitent de longs temps de contact entre les matériaux actifs et les suspensions bactériennes. Ces tests permettent la mise en évidence de certains mécanismes d'action antimicrobienne mais ne sont pas représentatifs de leur applicabilité éventuelle en milieu gazeux. Des tests utilisant de l'air chargé en bioaérosols ont donc été développés, permettant de simuler le fonctionnement des systèmes de traitements dans des conditions plus proches du réel. Pour aller encore plus loin, l'utilisation d'air ambiant est possible. Les techniques actuelles comme la cytométrie en flux ou la réaction en chaîne par polymérase peuvent être utilisées avec de l'air ambiant mais cela reste laborieux et il est difficile d'assurer un dénombrement total de la flore aéroportée. Cependant, l'émergence de techniques de dénombrement de particules viables en milieu gazeux par fluorescence induite par laser est en train de rendre techniquement possible l'utilisation d'air ambiant.

Références :

- Adams, Rachel I., Seema Bhangar, Wilmer Pasut, Edward A. Arens, John W. Taylor, Steven E. Lindow, William W. Nazaroff et Thomas D. Bruns. « Chamber Bioaerosol Study: Outdoor Air and Human Occupants as Sources of Indoor Airborne Microbes ». *PLOS ONE* 10, n° 5 (29 mai 2015): e0128022. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0128022>.
- Adams, Rachel I., Marzia Miletto, John W. Taylor et Thomas D. Bruns. « Dispersal in Microbes: Fungi in Indoor Air Are Dominated by Outdoor Air and Show Dispersal Limitation at Short Distances ». *The ISME Journal* 7, n° 7 (juillet 2013): 1262-73. <https://doi.org/10.1038/ismej.2013.28>.
- Adan, Aysun, Günel Alizada, Yağmur Kiraz, Yusuf Baran et Ayten Nalbant. « Flow cytometry: basic principles and applications ». *Critical Reviews in Biotechnology* 37, n° 2 (17 février 2017): 163-76. <https://doi.org/10.3109/07388551.2015.1128876>.
- AFMS. « HEPA Filters: What Is Yours Actually Doing? » *Afms.Bz* (blog), 29 avril 2016. <http://afms.bz/hepa-filters-what-is-yours-actually-doing/>.
- Alexis, Neil E., John C. Lay, Milan Hazucha, Bradford Harris, Michelle L. Hernandez, Philip A. Bromberg, Howard Kehrl et al. « Low-level ozone exposure induces airways inflammation and modifies cell surface phenotypes in healthy humans ». *Inhalation Toxicology* 22, n° 7 (1^{er} juin 2010): 593-600. <https://doi.org/10.3109/08958371003596587>.
- Amann, Rudolf I., Wolfgang Ludwig et Karl Heinz Schleifer. « Phylogenetic Identification and in Situ Detection of Individual Microbial Cells without Cultivation ». *Microbiological Reviews* 59, n° 1 (mars 1995): 143-69.
- Anwar, Yasir. « Antibacterial and lead ions adsorption characteristics of chitosan-manganese dioxide bionanocomposite ». *International journal of biological macromolecules* 111 (2 février 2018): 1140-45. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.01.096>.
- Armstrong, Margaret T., Frederick R. Rickles et Peter B. Armstrong. « Capture of Lipopolysaccharide (Endotoxin) by the Blood Clot: A Comparative Study ». *PloS One* 8, n° 11 (2013): e80192. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0080192>.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

- Arnold, John W. et Barbara W. Mitchell. « Use of Negative Air Ionization for Reducing Microbial Contamination on Stainless Steel Surfaces ». *The Journal of Applied Poultry Research* 11, n° 2 (1^{er} juillet 2002): 179-86. <https://doi.org/10.1093/japr/11.2.179>.
- ASTM E2149-13a. « Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Antimicrobial Agents Under Dynamic Contact Conditions ». ASTM International, 2013. <https://doi.org/10.1520/E2149-13A>.
- ASTM E2722-14. « Standard Test Method for Using Seeded-Agar for the Screening Assessment of Antimicrobial Activity in Fabric and Air Filter Media ». ASTM International, 2014. <https://www.astm.org/Standards/E2722.htm>.
- Awan, Iqra, Syed Bilal Hussain, Atta Ul Haq et Abdul Qadeer Khan. « Wondrous Nanotechnology ». *Journal- Chemical Society of Pakistan* 38 (9 décembre 2016).
- Bahri, Mitra et Fariborz Haghghat. « Plasma-Based Indoor Air Cleaning Technologies: The State of the Art-Review ». *CLEAN – Soil, Air, Water* 42, n° 12 (2014): 1667-80. <https://doi.org/10.1002/clen.201300296>.
- Bai, Zhipeng, Zongshuang Wang, Tan Zhu et Junfeng (Jim) Zhang. « Developing Indoor Air Quality Related Standards in China ». *Journal of Asian Architecture and Building Engineering* 2, n° 1 (2003): 55-60. <https://doi.org/10.3130/jaabe.2.55>.
- Balouiri, Mounyr, Moulay Sadiki et Saad Koraichi Ibsouda. « Methods for in vitro evaluating antimicrobial activity: A review ». *Journal of Pharmaceutical Analysis* 6, n° 2 (avril 2016): 71-79. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2015.11.005>.
- Barberán Albert, Dunn Robert R., Reich Brian J., Pacifici Krishna, Laber Eric B., Menninger Holly L., Morton James M. et al. « The ecology of microscopic life in household dust ». *Proceedings of the Royal Society B: Biological Sciences* 282, n° 1814 (7 septembre 2015): 20151139. <https://doi.org/10.1098/rspb.2015.1139>.
- Berger, Todd J., Joseph A. Spadaro, Sidney. E. Chapin et Roberta. O. Becker. « Electrically Generated Silver Ions: Quantitative Effects on Bacterial and Mammalian Cells ». *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 9, n° 2 (février 1976): 357-58.
- Bernstein, Robert S., William G. Sorenson, David Garabrant, Charles Reaux et Robert D. Treitman. « Exposures to Respirable, Airborne Penicillium from a Contaminated Ventilation System: Clinical,

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

Environmental and Epidemiological Aspects ». *American Industrial Hygiene Association Journal* 44, n° 3 (mars 1983): 161-69. <https://doi.org/10.1080/15298668391404581>.

Bonnevie-Perrier, Jean Christophe, Laurence Le Coq, Yves Andrès et Pierre Le Cloirec. « SFGP 2007 - Microbial Growth onto Filter Media Used in Air Treatment Devices ». *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 6, n° 1 (2008). <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1675>.

Bourrous, Soleima, Laurent Bouilloux, François-Xavier Ouf, Pascal Lemaitre, Philippe Nerisson, Dominique Thomas et Jean-Christophe Appert-Collin. « Measurement and modeling of pressure drop of HEPA filters clogged with ultrafine particles ». *Powder Technology* 289 (1^{er} février 2016): 109-17. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.11.020>.

Boutibonnes, Philippe. « L'œil de Leeuwenhoek et l'invention de la microscopie ». *Alliage*, n° 39 (juillet 1999): 58-66.

Brochier-Armanet, Céline. « Origine et évolution des trois domaines du vivant, une approche phylogénomique », 2009.

Brooks, John, Charles Gerba et Ian L. Pepper. « Biological aerosol emission, fate, and transport from municipal and animal wastes ». *J. Residuals Sci. Technol.* 1 (1^{er} janvier 2004): 13-25.

Brooks, Megan. « Four Mechanisms of HEPA Filters ». *Santé & Médecine*, 6 décembre 2013. <https://fr.slideshare.net/MeganBrooks/four-mechanisms-of-hepa-filters>.

Brown, Gary S. et Alan Jeff Mohr. « Fate and Transport of Microorganisms in Air ». In *Manual of Environmental Microbiology, Fourth Edition*, 3.2.4-1-3.2.4-12. American Society of Microbiology, 2016. <https://doi.org/10.1128/9781555818821>.

Bruch, Carl W. « Some Biological and Physical Factors in Dry Heat Sterilization: A General Review. » *Life Sciences and Space Research* 2 (1964): 357-71.

Burge, Harriet A., William R. Solomon et Michael L. Muilenberg. « Evaluation of indoor plantings as allergen exposure sources ». *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, Thirty-ninth Annual Meeting, 70, n° 2 (1^{er} août 1982): 101-8. [https://doi.org/10.1016/0091-6749\(82\)90236-6](https://doi.org/10.1016/0091-6749(82)90236-6).

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

Campos, Matias D., Paola C. Zucchi, Ann Phung, Steven N. Leonard et Elizabeth B. Hirsch. « The Activity of Antimicrobial Surfaces Varies by Testing Protocol Utilized ». *PLOS ONE* 11, n° 8 (5 août 2016): e0160728. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0160728>.

Chen, Jung-Wen, Grace Whei-May Lee, Kai-Jie Chen et Shin-Hao Yang. « Control of Bioaerosols in Indoor Environment by Filter Coated with Nanosilicate Platelet Supported Silver Nanohybrid (AgNPs/NSP) ». *Aerosol and Air Quality Research* 16 (1^{er} septembre 2016). <https://doi.org/10.4209/aaqr.2016.06.0224>.

Chen, Pei-Shih et Chih-Shan Li. « Bioaerosol Characterization by Flow Cytometry with Fluorochrome ». *Journal of Environmental Monitoring: JEM* 7, n° 10 (octobre 2005): 950-59. <https://doi.org/10.1039/b505224f>.

Cheng, Chia-Liang, Der-Shan Sun, Wen-Chen Chu, Yao-Hsuan Tseng, Han-Chen Ho, Jia-Bin Wang, Pei-Hua Chung et al. « The effects of the bacterial interaction with visible-light responsive titania photocatalyst on the bactericidal performance ». *Journal of Biomedical Science* 16, n° 1 (15 janvier 2009): 7. <https://doi.org/10.1186/1423-0127-16-7>.

Ciferri, Orio. « Microbial Degradation of Paintings ». *Applied and Environmental Microbiology* 65, n° 3 (mars 1999): 879-85.

Code du travail - Article R4212-5, R4212-5 Code du travail § (s. d.). Consulté le 16 mai 2019.

Code du travail - Article R4222-1, R4222-1 Code du travail § (s. d.). Consulté le 16 mai 2019.

Code du travail - Article R4222-12, R4222-12 Code du travail § (s. d.). Consulté le 16 mai 2019.

Cox, Christopher S. et Christopher M. Wathes. *Bioaerosols Handbook*. CRC Press, 1995.

Dales, Robert E., David Miller et Ed McMullen. « Indoor Air Quality and Health: Validity and Determinants of Reported Home Dampness and Moulds ». *International Journal of Epidemiology* 26, n° 1 (février 1997): 120-25. <https://doi.org/10.1093/ije/26.1.120>.

Da Roza, Robert Anthony « Particle Size for Greatest Penetration of HEPA Filters - and Their True Efficiency ». Lawrence Livermore National Lab., CA (USA), 1^{er} décembre 1982. <https://doi.org/10.2172/6241348>.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

Darzynkiewicz, Zbigniew, Xuan Huang, Masaki Okafuji et Malcolm A. King. « Cytometric Methods to Detect Apoptosis ». In *Methods in Cell Biology*, 75:307-41. Cytometry, 4th Edition: New Developments. Academic Press, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0091-679X\(04\)75012-8](https://doi.org/10.1016/S0091-679X(04)75012-8).

Dedet, Jean-Pierre. *La microbiologie, de ses origines aux maladies émergentes*. Dunod. UniverSciences. Paris, 2007. <https://www.dunod.com/sciences-techniques/microbiologie-ses-origines-aux-maladies-emergentes>.

Delfino, Ralph J., Robert S. Zeiger, James M. Seltzer, Donald H. Street, Renée M. Matteucci, Patrick R. Anderson et Petros Koutrakis. « The effect of outdoor fungal spore concentrations on daily asthma severity. » *Environmental Health Perspectives* 105, n° 6 (1^{er} juin 1997): 622-35. <https://doi.org/10.1289/ehp.97105622>.

Detsri, Ekarat, Kanrayasiri Kamhom et Duangkamol Ruen-ngam. « Layer-by-layer deposition of green synthesised silver nanoparticles on polyester air filters and its antimicrobial activity ». *Journal of Experimental Nanoscience* 11, n° 12 (12 août 2016): 930-39. <https://doi.org/10.1080/17458080.2016.1181277>.

Doebler, Robert W., Barbara Erwin, Anna Hickerson, Bruce Irvine, Denice Woyski, Ali Nadim et James D. Sterling. « Continuous-Flow, Rapid Lysis Devices for Biodefense Nucleic Acid Diagnostic Systems ». *JALA: Journal of the Association for Laboratory Automation* 14, n° 3 (1^{er} juin 2009): 119-25. <https://doi.org/10.1016/j.jala.2009.02.010>.

Dondero, Timothy J., Robert C. Rendtorff, George F. Mallison, Richard M. Weeks, Joe S. Levy, Edward W. Wong et William. Schaffner. « An Outbreak of Legionnaires' Disease Associated with a Contaminated Air-Conditioning Cooling Tower ». *The New England Journal of Medicine* 302, n° 7 (14 février 1980): 365-70. <https://doi.org/10.1056/NEJM198002143020703>.

Duan, Chenxi. « Structural Insight into Photobleaching Mechanisms of Reversible Photoswitchable Fluorescent Proteins », 5 décembre 2014. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01097264>.

Dudzinska, Marzenna R. *Management of Indoor Air Quality*. CRC Press, 2011.

Dylla, Heather et Marwa M. Hassan. « Characterization of Nanoparticles Released during Construction of Photocatalytic Pavements Using Engineered Nanoparticles ». *Journal of Nanoparticle Research* 14, n° 4 (24 mars 2012): 825. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0825-5>.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

- Ebner, M. R., K. Haselwandter et A. Frank. « Indoor and outdoor incidence of airborne fungal allergens at low- and high-altitude alpine environments ». *Mycological Research* 96, n° 2 (1^{er} février 1992): 117-24. [https://doi.org/10.1016/S0953-7562\(09\)80924-6](https://doi.org/10.1016/S0953-7562(09)80924-6).
- Ebner, Maximilian R., Kurt Haselwandter et Alexander Frank. « Seasonal fluctuations of airborne fungal allergens ». *Mycological Research* 92, n° 2 (1^{er} mars 1989): 170-76. [https://doi.org/10.1016/S0953-7562\(89\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0953-7562(89)80008-5).
- Emam, Hossam E., Avinash P. Manian, Barbora Šíroková, Heinz Duelli, Petra Merschak, Bernhard Redl et Thomas Bechtold. « Copper(I)oxide surface modified cellulose fibers—Synthesis, characterization and antimicrobial properties ». *Surface and Coatings Technology* 254 (15 septembre 2014): 344-51. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.036>.
- EPA. « Air Pollution Control Techonolgy Fact Sheet ». Environmental Protection Agency, 2018. <https://www3.epa.gov/ttnecat1/dir1/ff-hepa.pdf>.
- Espinosa, Léon et Yves Tourneur. *Microscopie de fluorescence biomédicale*. Techniques de l'ingénieur, 2015.
- Evstratov, Alexei, Cristian Chis, Pierre Gaudon et Bernard Ducourant. « Pronounced Photocatalytic Activity of Nanosized TiO₂ Composite Structures in Amorphous State », 2005. https://www.researchgate.net/profile/Alexei_Evstratov/publication/281065495_Pronounced_Photocatalytic_Activity_of_Nanosized_TiO2_Composite_Structures_in_Amorphous_State/links/55d33d5f08ae0a34172261c7/Pronounced-Photocatalytic-Activity-of-Nanosized-TiO2-Composite-Structures-in-Amorphous-State.pdf.
- Fall, Tove, Cecilia Lundholm, Anne K. Örtqvist, Katja Fall, Fang Fang, Åke Hedhammar, Olle Kämpe, Erik Ingelsson et Catarina Almqvist. « Early Exposure to Dogs and Farm Animals and the Risk of Childhood Asthma ». *JAMA Pediatrics* 169, n° 11 (1^{er} novembre 2015): e153219-e153219. <https://doi.org/10.1001/jamapediatrics.2015.3219>.
- Fang, Zhiguo, Zhiyun Ouyang, Hua Zheng, Xiaoke Wang et Lifeng Hu. « Culturable Airborne Bacteria in Outdoor Environments in Beijing, China ». *Microbial Ecology* 54, n° 3 (1^{er} octobre 2007): 487-96. <https://doi.org/10.1007/s00248-007-9216-3>.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

- Feng, Qing Ling, Jinguang Wu, Guo-Qiang Chen, Fu-Zhai Cui, Tae Nyeun Kim et Jong Oh Kim. « A Mechanistic Study of the Antibacterial Effect of Silver Ions on Escherichia Coli and Staphylococcus Aureus ». *Journal of Biomedical Materials Research* 52, n° 4 (15 décembre 2000): 662-68.
- Fengxiang, Che, Hu Qingxuan, Meng Lingying et Li Junbao. « Particle Diameter of the Airborne Microorganisms over Beijing and Tianjin Area ». *Aerobiologia* 8, n° 2 (1^{er} août 1992): 297-300. <https://doi.org/10.1007/BF02071638>.
- Fletcher, Louise A., Lindsey F. Gaunt, Clive B. Beggs, Simon J. Shepherd, P. Andrew Sleigh, Catherine J. Noakes et Kevin G. Kerr. « Bactericidal action of positive and negative ions in air ». *BMC Microbiology* 7, n° 1 (17 avril 2007): 32. <https://doi.org/10.1186/1471-2180-7-32>.
- Flores, María Elena Báez, Pável Gaxiola Medina, Sylvia Páz Díaz Camacho, Magdalena de Jesús Uribe Beltrán, María del Carmen De la Cruz Otero, Ignacio Osuna Ramírez et Martín Ernesto Tiznado Hernández. « Fungal spore concentrations in indoor and outdoor air in university libraries, and their variations in response to changes in meteorological variables ». *International Journal of Environmental Health Research* 24, n° 4 (4 juillet 2014): 320-40. <https://doi.org/10.1080/09603123.2013.835029>.
- Forthomme, Audrey, Aurélie Joubert, Yves Andrès, Xavier Simon, Philippe Duquenne, Denis Bemer et Laurence Le Coq. « Microbial aerosol filtration: Growth and release of a bacteria–fungi consortium collected by fibrous filters in different operating conditions ». *Journal of Aerosol Science* 72 (1^{er} juin 2014): 32-46. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2014.02.004>.
- Foster, Howard A., Iram B. Ditta, Sajnu Varghese et Alex Steele. « Photocatalytic Disinfection Using Titanium Dioxide: Spectrum and Mechanism of Antimicrobial Activity ». *Applied Microbiology and Biotechnology* 90, n° 6 (juin 2011): 1847-68. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3213-7>.
- Fox, George E., Kenneth R. Pechman et Carl R. Woese. « Comparative Cataloging of 16S Ribosomal Ribonucleic Acid: Molecular Approach to Prokaryotic Systematics ». *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 27, n° 1 (1977): 44-57. <https://doi.org/10.1099/00207713-27-1-44>.
- Frankel, Mika, Gabriel Bekö, Michael Timm, Sine Gustavsen, Erik Wind Hansen et Anne Mette Madsen. « Seasonal Variations of Indoor Microbial Exposures and Their Relation to Temperature, Relative Humidity, and Air Exchange Rate ». *Applied and Environmental Microbiology* 78, n° 23 (1^{er} décembre 2012): 8289-97. <https://doi.org/10.1128/AEM.02069-12>.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

- Frankland, Percy F. « The Micro-Organisms of Air and Water ». *Nature* 38 (1888): 232-36.
<https://doi.org/10.1038/038232a0>.
- Fridman, Alexander et Lawrence A. Kennedy. *Plasma Physics and Engineering*. CRC Press, 2004.
<https://doi.org/10.1201/9781482293630>.
- Fujimura, Kei E., Christine C. Johnson, Dennis R. Ownby, Michael J. Cox, Eoin L. Brodie, Suzanne L. Havstad, Edward M. Zoratti et al. « Man's best friend? The effect of pet ownership on house dust microbial communities ». *Journal of Allergy and Clinical Immunology* 126, n° 2 (1^{er} août 2010): 410-412.e3. <https://doi.org/10.1016/j.jaci.2010.05.042>.
- Furr, James R., Abigail D. Russell, Tina D. Turner et Anthony Andrews. « Antibacterial activity of Actisorb Plus, Actisorb and silver nitrate ». *Journal of Hospital Infection*, 3rd International Conference of the Hospital Infection Society, 27, n° 3 (1^{er} juillet 1994): 201-8. [https://doi.org/10.1016/0195-6701\(94\)90128-7](https://doi.org/10.1016/0195-6701(94)90128-7).
- Gerba, Charles P., Craig Wallis et Joseph L. Melnick. « Microbiological Hazards of Household Toilets: Droplet Production and the Fate of Residual Organisms ». *Applied Microbiology* 30, n° 2 (août 1975): 229-37.
- Haldar, Jayanta, Deqiang An, Luis Álvarez de Cienfuegos, Jianzhu Chen et Alexander M. Klibanov. « Polymeric Coatings That Inactivate Both Influenza Virus and Pathogenic Bacteria ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103, n° 47 (21 novembre 2006): 17667-71.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0608803103>.
- Hamada, Yahia. « Metal Ions Role in Biological Systems Metal Ions Role in Biological Systems ». *Electronic Journal of Biology Metal Ions Role in Biological Systems* (15 septembre 2016): 1-1.
- Hans, Michael, Andreas Erbe, Salima Mathews, Ying Chen, Marc Solioz et Frank Mücklich. « Role of Copper Oxides in Contact Killing of Bacteria ». *Langmuir* 29, n° 52 (31 décembre 2013): 16160-66.
<https://doi.org/10.1021/la404091z>.
- Harada, Ruth N. et John E. Repine. « Pulmonary host defense mechanisms. » *Chest* 87, n° 2 (1985): 247-52.
<https://doi.org/10.1378/chest.87.2.247>.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

- Hedderich, Reiner, Rolf Müller, Yasmin Greulich, Norbert Bannert, Gudrun Holland, Petra Kaiser et Rolf Reissbrodt. « Mechanical damage to Gram-negative bacteria by surface plating with the Drigalski-spatula technique ». *International Journal of Food Microbiology* 146, n° 1 (15 mars 2011): 105-7. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2011.02.005>.
- Heederik, Dick et Erika von Mutius. « Does diversity of environmental microbial exposure matter for the occurrence of allergy and asthma? » *Journal of Allergy and Clinical Immunology* 130, n° 1 (1^{er} juillet 2012): 44-50. <https://doi.org/10.1016/j.jaci.2012.01.067>.
- Heid, Christian A., Junko Stevens, Kenneth J. Livak et Mickey Williams. « Real Time Quantitative PCR ». *Genome Research* 6, n° 10 (octobre 1996): 986-94.
- Holzinger, Michael, Alan Le Goff et Serge Cosnier. « Nanomaterials for biosensing applications: a review ». *Frontiers in Chemistry* 2 (27 août 2014). <https://doi.org/10.3389/fchem.2014.00063>.
- Huang, Sheng-Hsiu, Chun-Wan Chen, Yu-Mei Kuo, Chane-Yu Lai, Roy McKay et Chih-Chieh Chen. « Factors Affecting Filter Penetration and Quality Factor of Particulate Respirators ». *Aerosol and Air Quality Research* 13 (1^{er} janvier 2013): 162-71. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.07.0179>.
- Icha, Jaroslav, Michael Weber, Jennifer C. Waters et Caren Norden. « Phototoxicity in Live Fluorescence Microscopy, and How to Avoid It ». *BioEssays* 39, n° 8 (2017): 1700003. <https://doi.org/10.1002/bies.201700003>.
- ISO 22196. « Plastics—Measurement of antibacterial activity on plastics surfaces ». International Organization for Standardization, 2011. <http://www.iso.org/cms/render/live/fr/sites/isoorg/contents/data/standard/05/44/54431.html>.
- Jones, Alan M. et Roy M. Harrison. « The effects of meteorological factors on atmospheric bioaerosol concentrations—a review ». *Science of The Total Environment* 326, n° 1 (29 juin 2004): 151-80. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.11.021>.
- Jones, Andy Peter. « Indoor air quality and health ». *Atmospheric Environment* 33, n° 28 (1^{er} décembre 1999): 4535-64. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00272-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00272-1).

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

- Jones, Catherine A., Natália .L. Padula et Peter Setlow. « Effect of mechanical abrasion on the viability, disruption and germination of spores of *Bacillus subtilis* ». *Journal of applied microbiology* 99, n° 6 (2005): 1484-94. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2005.02744.x>.
- Joubert, Aurélie, Jean-Claude Laborde, Laurent Bouilloux, Sandrine Chazelet et Dominique Thomas. « Modelling the pressure drop across HEPA filters during cake filtration in the presence of humidity ». *Chemical Engineering Journal* 166, n° 2 (15 janvier 2011): 616-23. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.033>.
- Jung, Jae Hee, Jung Eun Lee et Sang Soo Kim. « Thermal effects on bacterial bioaerosols in continuous air flow ». *Science of The Total Environment* 407, n° 16 (1^{er} août 2009): 4723-30. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.05.008>.
- Jung, Jae Hee, Jung Eun Lee, Chang Ho Lee, Sang Soo Kim et Byung Uk Lee. « Treatment of Fungal Bioaerosols by a High-Temperature, Short-Time Process in a Continuous-Flow System ». *Applied and Environmental Microbiology* 75, n° 9 (mai 2009b): 2742-49. <https://doi.org/10.1128/AEM.01790-08>.
- Jung, Woo Kyung, Hye Cheong Koo, Ki Woo Kim, Sook Shin, So Hyun Kim et Yong Ho Park. « Antibacterial Activity and Mechanism of Action of the Silver Ion in *Staphylococcus Aureus* and *Escherichia Coli* ». *Applied and Environmental Microbiology* 74, n° 7 (4 janvier 2008): 2171-78. <https://doi.org/10.1128/AEM.02001-07>.
- Kaźmierczak, Dorota, Krystyna Guzińska et Marzena Dymel. « Antibacterial Activity of PLA Fibres Estimated by Quantitative Methods ». *Fibres and Textiles in Eastern Europe* 24, n° 2 (2016): 126-30. <https://doi.org/10.5604/12303666.1191437>.
- Kędziora, Anna, Mateusz Speruda, Eva Krzyżewska, Jacek Rybka, Anna Łukowiak et Gabriela Bugła-Płoskońska. « Similarities and Differences between Silver Ions and Silver in Nanofoms as Antibacterial Agents ». *International Journal of Molecular Sciences* 19, n° 2 (2 février 2018). <https://doi.org/10.3390/ijms19020444>.
- Kembel, Steven W., James F. Meadow, Timothy K. O'Connor, Gwynne Mhuireach, Dale Northcutt, Jeff Kline, Maxwell Moriyama, G. Z. Brown, Brendan J. M. Bohannan et Jessica L. Green. « Architectural Design Drives the Biogeography of Indoor Bacterial Communities ». *PLOS ONE* 9, n° 1 (29 janvier 2014): e87093. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0087093>.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

- Kerr, Kevin G., Clive B. Beggs, Stephen G. Dean, Judith Thornton, Judith K. Donnelly, Neil J. Todd, P. Andrew Sleight, Andleeb Qureshi et Charles C. Taylor. « Air Ionisation and Colonisation/Infection with Methicillin-Resistant Staphylococcus Aureus and Acinetobacter Species in an Intensive Care Unit ». *Intensive Care Medicine* 32, n° 2 (février 2006): 315-17. <https://doi.org/10.1007/s00134-005-0002-8>.
- Kim, Hyun-Ha. « Nonthermal Plasma Processing for Air-Pollution Control: A Historical Review, Current Issues, and Future Prospects ». *Plasma Processes and Polymers* 1, n° 2 (2004): 91-110. <https://doi.org/10.1002/ppap.200400028>.
- Kim, Ki-Hyun, Ehsanul Kabir et Shamin Ara Jahan. « Airborne bioaerosols and their impact on human health ». *Journal of Environmental Sciences* 67 (1^{er} mai 2018): 23-35. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.08.027>.
- Knibbs, Luke D., Congrong He, Caroline Duchaine et Lidia Morawska. « Vacuum Cleaner Emissions as a Source of Indoor Exposure to Airborne Particles and Bacteria ». *Environmental Science & Technology* 46, n° 1 (3 janvier 2012): 534-42. <https://doi.org/10.1021/es202946w>.
- Kowalska, Ewa, Maya Endo, Zhishun Wei, Kunlei Wang et Marcin Janczarek. « Chapter 21 - Noble Metal Nanoparticles for Water Purification ». In *Nanoscale Materials in Water Purification*, édité par Sabu Thomas, Daniel Pasquini, Shao-Yuan Leu et Deepu A. Gopakumar, 553-79. Micro and Nano Technologies. Elsevier, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00027-6>.
- Kylafis, Georgios F., Andrew P. Sleight, Alison S. Tomlin, et Yaobo Ding. « Evacuation characteristics of released airborne TiO₂ nanomaterial particles under different ventilation rates in a confined environment ». *Journal of Environmental Management* 233 (1 mars 2019): 417-26. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.063>.
- Lahousse, Christophe, Anne Bernier, Paul Grange, Bernard Delmon, Panagiotis Papaefthimiou, Theophilos Ioannides et Xenophon Verykios. « Evaluation of γ -MnO₂ as a VOC Removal Catalyst: Comparison with a Noble Metal Catalyst ». *Journal of Catalysis* 178, n° 1 (15 août 1998): 214-25. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2148>.
- Lai, Hao, Xianwei Mo, Yang Yang, Ke He, Jun Xiao, Chao Liu, Jiansi Chen et Yuan Lin. « Association between aflatoxin B1 occupational airway exposure and risk of hepatocellular carcinoma: a case-control study ». *Tumour Biology* 35, n° 10 (25 juin 2014): 9577-84. <https://doi.org/10.1007/s13277-014-2231-3>.

- Lane, Nick. « The unseen world: reflections on Leeuwenhoek (1677) 'Concerning little animals' ». *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 370, n° 1666 (19 avril 2015). <https://doi.org/10.1098/rstb.2014.0344>.
- Lange, Jeffrey L, Peter S Thorne et Nancy Lynch. « Application of flow cytometry and fluorescent in situ hybridization for assessment of exposures to airborne bacteria. » *Applied and Environmental Microbiology* 63, n° 4 (avril 1997): 1557-63.
- Lansdown, Alan B. G. « Silver in Health Care: Antimicrobial Effects and Safety in Use ». *Current Problems in Dermatology* 33 (2006): 17-34. <https://doi.org/10.1159/000093928>.
- Laroussi, Mounir « Nonthermal decontamination of biological media by atmospheric-pressure plasmas: review, analysis, and prospects ». *IEEE Transactions on Plasma Science* 30, n° 4 (août 2002): 1409-15. <https://doi.org/10.1109/TPS.2002.804220>.
- Larpent, Jean-Paul et Monique Larpent-Gourgaud. *Mémento technique de microbiologie : microorganismes eucaryotes et procaryotes, structure, métabolisme, systématique, applications industrielles, milieux de culture et réactifs*. Paris: Tec et doc, 1990.
- Lee, Byung. « Life Comes from the Air: A Short Review on Bioaerosol Control ». *Aerosol and Air Quality Research* 11 (1^{er} décembre 2011). <https://doi.org/10.4209/aaqr.2011.06.0081>.
- Lee, Byung Uk, Mikhail Yermakov et Sergey A. Grinshpun. « Removal of fine and ultrafine particles from indoor air environments by the unipolar ion emission ». *Atmospheric Environment* 38, n° 29 (1^{er} septembre 2004): 4815-23. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.06.010>.
- Lee, Byung Uk, Sun Hwa Yun, Jae Hee Jung et Gwi-Nam Bae. « Effect of relative humidity and variation of particle number size distribution on the inactivation effectiveness of airborne silver nanoparticles against bacteria bioaerosols deposited on a filter ». *Journal of Aerosol Science* 41, n° 5 (1^{er} mai 2010): 447-56. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2010.02.005>.
- Lee, Ji-Hyun et Wan-Kuen Jo. « Characteristics of indoor and outdoor bioaerosols at Korean high-rise apartment buildings ». *Environmental Research* 101, n° 1 (1^{er} mai 2006): 11-17. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.08.009>.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

- Lee, Taekhee, Sergey A. Grinshpun, Dainius Martuzevicius, Atin Adhikari, Carlos M. Crawford, Junxiang Luo et Tiina Reponen. « Relationship between indoor and outdoor bioaerosols collected with a button inhalable aerosol sampler in urban homes ». *Indoor air* 16, n° 1 (février 2006): 37-47. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2005.00396.x>.
- Lemieux, Paul, Reto Sieber, Allan Osborne et Andrew Woodard. « Destruction of Spores on Building Decontamination Residue in a Commercial Autoclave ». *Applied and Environmental Microbiology* 72, n° 12 (décembre 2006): 7687-93. <https://doi.org/10.1128/AEM.02563-05>.
- Lichtman, Jeff W. et José-Angel Conchello. « Fluorescence Microscopy ». *Nature Methods* 2, n° 12 (décembre 2005): 910. <https://doi.org/10.1038/nmeth817>.
- Lippmann, Morton. « HEALTH EFFECTS OF OZONE A Critical Review ». *JAPCA* 39, n° 5 (1^{er} mai 1989): 672-95. <https://doi.org/10.1080/08940630.1989.10466554>.
- Liu, Linmao, Jingfu Guo, Jie Li et Lianxi Sheng. « The effect of wire heating and configuration on ozone emission in a negative ion generator ». *Journal of Electrostatics* 48, n° 2 (1^{er} janvier 2000): 81-91. [https://doi.org/10.1016/S0304-3886\(99\)00049-2](https://doi.org/10.1016/S0304-3886(99)00049-2).
- Lucrèce. *De la Nature des choses (De rerum Natura)*. Sandoz et Fischbacher, 1876.
- Lwoff, André « The Concept of Virus ». *Microbiology* 17, n° 2 (1957): 239-53. <https://doi.org/10.1099/00221287-17-2-239>.
- Macey, Marion G., éd. *Flow Cytometry: Principles and Applications*. Humana Press, 2007. <https://www.springer.com/la/book/9781588296917>.
- Madelin, Theresa M. « Fungal aerosols: A review ». *Journal of Aerosol Science* 25, n° 8 (1^{er} décembre 1994): 1405-12. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(94\)90216-X](https://doi.org/10.1016/0021-8502(94)90216-X).
- Malik, Khursheed A. « Some Universal Media for the Isolation, Growth and Purity Checking of a Broad Spectrum of Microorganisms ». *World Journal of Microbiology & Biotechnology* 8, n° 4 (juillet 1992): 453-56. <https://doi.org/10.1007/BF01198765>.
- Mao, Ningtao « 10 - Nonwoven fabric filters ». In *Advances in Technical Nonwovens*, édité par George Kellie, 273-310. Woodhead Publishing Series in Textiles. Woodhead Publishing, 2016. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100575-0.00010-3>.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

- Martin, Sophie. « La norme JIS Z 2801, « à côté de la plaque » ? Hygiène en laboratoire », 15 décembre 2017. <http://www.hygiene-laboratoire.com/norme-jis-z-2801-a-cote-de-plaque/>.
- Matsunaga, Tadashi, Ryozo Tomoda, Toshiaki Nakajima et Hitoshi Wake. « Photoelectrochemical Sterilization of Microbial Cells by Semiconductor Powders ». *FEMS Microbiology Letters* 29, n° 1-2 (1985): 211-14. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.1985.tb00864.x>.
- McCabe, Kevin M., Jane Turner et Mark T. Hernandez. « A method for assessing the disinfection response of microbial bioaerosols retained in antimicrobial filter materials and textiles ». *Journal of Microbiological Methods* 92, n° 1 (1^{er} janvier 2013): 11-13. <https://doi.org/10.1016/j.mimet.2012.07.019>.
- Meadows, Peter S. et John G. Anderson. « Micro-Organisms Attached to Marine Sand Grains ». *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom* 48, n° 1 (février 1968): 161-75. <https://doi.org/10.1017/S0025315400032501>.
- Menetrez, Marc Y., Karin K. Foarde et Victor R. De Jesus. « Testing Antimicrobial Efficacy on Porous Materials ». *Indoor and Built Environment* 11, n° 4 (2002): 202-7. <https://doi.org/10.1159/000066014>.
- Metcalfé, Guy, Michel F. M. Speetjens, Daniel R. Lester et Herman J. H. Clercx. « Beyond Passive: Chaotic Transport in Stirred Fluids ». In *Advances in Applied Mechanics*, édité par Erik van der Giessen et Hassan Aref, 45:109-88. Elsevier, 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-380876-9.00004-5>.
- Miao, Lei, Jinlong Wang et Pengyi Zhang. « Review on manganese dioxide for catalytic oxidation of airborne formaldehyde ». *Applied Surface Science* 466 (1^{er} février 2019): 441-53. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.031>.
- Miaśkiewicz-Pęska, Ewa B. et Maria Łebkowska. « Effect of Antimicrobial Air Filter Treatment on Bacterial Survival ». *Fibres and Textiles in Eastern Europe* 19, n° 1 (2011): 73-77.
- Miller, Douglas C. « Abrasion effects on microbes in sandy sediments ». *Marine Ecology Progress Series* 55 (1989): 73-82. <https://doi.org/10.3354/meps055073>.
- Mitmet, Issam. « Elaboration de surfaces biocides contenant des nanoparticules d'argent ». INSA de Rouen, 2011. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00661304/document>.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

- Mittal, Himanshu, Simon Parks, Thomas Pottage, James Walker et Allan Bennett. « Survival of Microorganisms on HEPA Filters ». *Applied Biosafety* 16 (1^{er} octobre 2011): 163-66. <https://doi.org/10.1177/153567601101600305>.
- Mobil'air. « Maintenance préventive & entretien », 2009. <http://www.wapresse.com/amp-2009/images/stories/maintenance-entretien-mobilair.pdf>.
- Motheo, Artur J., Ernesto R. Gonzalez, Germano Tremiliosi-Filho, Paulo Olivi, Adalgisa R. de Andrade, Boniface Kokoh, Jean-Michel Léger, El Mustapha Belgsir et Claude Lamy. « The Oxidation of Formaldehyde on High Overvoltage DSA Type Electrodes ». *Journal of the Brazilian Chemical Society* 11, n° 1 (février 2000): 16-21. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532000000100004>.
- Mullis, Kary, Fred Faloona, Stefan Scharf, Randall Saiki, Gary Horn et Henry Erlich. « Specific Enzymatic Amplification of DNA in Vitro: The Polymerase Chain Reaction ». *Cold Spring Harbor Symposia on Quantitative Biology* 51 Pt 1 (1986): 263-73.
- Murray, Patrick R. « 16 - The Clinician and the Microbiology Laboratory ». In *Mandell, Douglas, and Bennett's Principles and Practice of Infectious Diseases (Eighth Edition)*, édité par John E. Bennett, Raphael Dolin et Martin J. Blaser, 191-223, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-4801-3.00016-3>.
- National Research Council. *Controlling Airborne Particles*, 1980. <https://doi.org/10.17226/19770>.
- Nocker, Andreas, Ryan Cheswick, Pierre-Marie Dutheil de la Rochere, Matthieu Denis, Tangui Léziart et Peter Jarvis. « When are bacteria dead? A step towards interpreting flow cytometry profiles after chlorine disinfection and membrane integrity staining ». *Environmental Technology* 38, n° 7 (3 avril 2017): 891-900. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1262463>.
- Ogbonna, David. « Distribution of Microorganisms in Water, Soils and Sediment from Abattoir Wastes in Southern Nigeria ». *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences* 3, n° 9 (2014): 1183-1200.
- Ojeil, Michelle, Colette Jermann, John Holah, Stephen P. Denyer et Jean-Yves Maillard. « Evaluation of new in vitro efficacy test for antimicrobial surface activity reflecting UK hospital conditions ». *Journal of Hospital Infection* 85, n° 4 (1^{er} décembre 2013): 274-81. <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2013.08.007>.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

- Olabarrieta, Josune, Saioa Zorita, Iratxe Peña, Nerea Rioja, Oihane Monzón, Pablo Benguria, et Lorette Scifo. « Aging of photocatalytic coatings under a water flow: Long run performance and TiO₂ nanoparticles release ». *Applied Catalysis B: Environmental* 123-124 (23 juillet 2012): 182-92. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.027>.
- OMS. « Global tuberculosis report 2018 », 18 septembre 2018. http://www.who.int/tb/publications/global_report/en/.
- Oshida, Yoshiki. « 4 - Oxidation and Oxides ». In *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials (Second Edition)*, édité par Yoshiki Oshida, 87-115. Oxford: Elsevier, 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62625-7.00004-2>.
- Pal, Amrita, Xu Min, Liya E Yu, Simo O Pehkonen et Madhumita B. Ray. « Photocatalytic Inactivation of Bioaerosols by TiO₂ Coated Membrane ». *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 3, n° 1 (2005). <https://doi.org/10.2202/1542-6580.1236>.
- Panieri, Emiliano et Massimo M. Santoro. « ROS Homeostasis and Metabolism: A Dangerous Liason in Cancer Cells ». *Cell Death & Disease* 7, n° 6 (2016): e2253. <https://doi.org/10.1038/cddis.2016.105>.
- Parat, Sylvie et Alain Perdrix. « Climatisation et Aérobiocontamination ». In *Les contaminants biologiques des biens culturels*, 171-85. Paris, France, 2002.
- Pastuszka, Jozef S., U. Kyaw Tha Paw, Danuta O. Lis, Agnieszka Wlazło et Krzysztof Ulfig. « Bacterial and fungal aerosol in indoor environment in Upper Silesia, Poland ». *Atmospheric Environment* 34, n° 22 (1^{er} janvier 2000): 3833-42. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00527-0](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00527-0).
- Patel, Anand, Rachel T. Noble, Joshua A. Steele, Michael S. Schwalbach, Ian Hewson et Jed A. Fuhrman. « Virus and Prokaryote Enumeration from Planktonic Aquatic Environments by Epifluorescence Microscopy with SYBR Green I ». *Nature Protocols* 2, n° 2 (2007): 269-76. <https://doi.org/10.1038/nprot.2007.6>.
- Peccia, Jordan et Mark Hernandez. « Incorporating polymerase chain reaction-based identification, population characterization, and quantification of microorganisms into aerosol science: A review ». *Atmospheric Environment* 40, n° 21 (1^{er} juillet 2006): 3941-61. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.02.029>.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

- Pepper, Ian L., Charles P. Gerba et Mark L. Brusseau. *Environmental and Pollution Science*. Elsevier Science, 2006.
- Pepper, Ian L. et Charles P. Gerba. « Chapter 5 - Aeromicrobiology ». In *Environmental Microbiology (Third Edition)*, édité par Ian L. Pepper, Charles P. Gerba et Terry J. Gentry, 89-110. San Diego: Academic Press, 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394626-3.00005-3>.
- Perkins, Sarah D., Jennie Mayfield, Victoria Fraser et Largus T. Angenent. « Potentially Pathogenic Bacteria in Shower Water and Air of a Stem Cell Transplant Unit ». *Appl. Environ. Microbiol.* 75, n° 16 (15 août 2009): 5363-72. <https://doi.org/10.1128/AEM.00658-09>.
- Perrott, Philippa, Nathalie Turgeon, Léa Gauthier-Levesque et Caroline Duchaine. « Preferential Aerosolization of Bacteria in Bioaerosols Generated in Vitro ». *Journal of Applied Microbiology* 123, n° 3 (2017): 688-97. <https://doi.org/10.1111/jam.13514>.
- Pfaffl, Michael W. « A New Mathematical Model for Relative Quantification in Real-Time RT-PCR ». *Nucleic Acids Research* 29, n° 9 (1^{er} mai 2001): e45. <https://doi.org/10.1093/nar/29.9.e45>.
- Prussin, Aaron J., Ellen B. Garcia et Linsey C. Marr. « Total Virus and Bacteria Concentrations in Indoor and Outdoor Air ». *Environmental science & technology letters* 2, n° 4 (2015): 84-88. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.5b00050>.
- Prussin, Aaron J. et Linsey C. Marr. « Sources of airborne microorganisms in the built environment ». *Microbiome* 3, n° 1 (22 décembre 2015): 78. <https://doi.org/10.1186/s40168-015-0144-z>.
- Pruvot, Mathieu. « Diagnostic de trypanosoma evansi : mise en place, standardisation et évaluation d'outils de PCR et d'Ac-ELISA : application à une étude préliminaire chez le bovin laitier en Thaïlande », 1^{er} janvier 2009.
- Qian, Jing, Jordan Peccia et Andrea R. Ferro. « Walking-induced particle resuspension in indoor environments ». *Atmospheric Environment* 89 (1^{er} juin 2014): 464-81. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.02.035>.
- Ra, Elsalamony. « Advances in Photo-Catalytic Materials for Environmental Applications ». *Research & Reviews: Journal of Material Sciences* 4, n° 2 (29 juin 2016). <https://doi.org/10.4172/2321-6212.1000145>.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

- Radler, Francisco, Francisco Radler de Aquino Neto, Luiz Fernando De et Góes Siqueira. « Guidelines for indoor air quality in offices in Brazil ». *Proceedings of the Sixth International Conference on Healthy Buildings., Espoo, Finland* 4 (1^{er} janvier 2000).
- Radosevich, Jennifer L., William J. Wilson, Joseph H. Shinn, Todd Z. DeSantis et Gary L. Andersen. « Development of a High-Volume Aerosol Collection System for the Identification of Air-Borne Micro-Organisms ». *Letters in Applied Microbiology* 34, n° 3 (2002): 162-67.
- Renvoisé, Aurélie. « Applicabilité de la PCR “universelle” 16S comme outil d'identification et de détection bactérienne en laboratoire hospitalier de bactériologie », 2012. <http://www.theses.fr/145418685>.
- Rosenblatt, Philip et Victor K. Lamer. « Motion of a Particle in a Temperature Gradient; Thermal Repulsion as a Radiometer Phenomenon ». *Physical Review* 70, n° 5-6 (1^{er} septembre 1946): 385-95. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.70.385>.
- Roy, Swarup, Ratan Sadhukhan, Utpal Ghosh et Tapan Kumar Das. « Interaction studies between biosynthesized silver nanoparticle with calf thymus DNA and cytotoxicity of silver nanoparticles ». *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 141 (15 avril 2015): 176-84. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.01.041>.
- Ruiz-Calderon, Jean F., Humberto Cavallin, Se Jin Song, Atila Novoselac, Luis R. Pericchi, Jean N. Hernandez, Rafael Rios et al. « Walls Talk: Microbial Biogeography of Homes Spanning Urbanization ». *Science Advances* 2, n° 2 (1^{er} février 2016). <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501061>.
- Sandle, Tim. « 7 - Steam sterilisation ». In *Sterility, Sterilisation and Sterility Assurance for Pharmaceuticals*, édité par Tim Sandle, 93-109. Woodhead Publishing Series in Biomedicine. Woodhead Publishing, 2013. <https://doi.org/10.1533/9781908818638.93>.
- Schierholz, Joerg Michael, Lorraine J. Lucas, Alexis Rump et Gerhard Pulverer. « Efficacy of silver-coated medical devices ». *Journal of Hospital Infection* 40, n° 4 (1^{er} décembre 1998): 257-62. [https://doi.org/10.1016/S0195-6701\(98\)90301-2](https://doi.org/10.1016/S0195-6701(98)90301-2).
- Schleibinger, Hans, Reinhard Keller et Henning Rüden. « Indoor Air Pollution by Microorganisms and Their Metabolites ». In *Air Pollution*, 149-77. The Handbook of Environmental Chemistry. Springer, Berlin, Heidelberg, 2004. <https://doi.org/10.1007/b94834>.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

- Sekine, Yoshika. « Oxidative decomposition of formaldehyde by metal oxides at room temperature ». *Atmospheric Environment*, 12th Clean Air & Environment Congress and Exhibition, 36, n° 35 (1^{er} novembre 2002): 5543-47. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00670-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00670-2).
- Sivasubramani, Satheesh K., Richard T. Niemeier, Tina Reponen et Sergey A. Grinshpun. « Assessment of the aerosolization potential for fungal spores in moldy homes ». *Indoor Air* 14, n° 6 (1^{er} novembre 2004): 405-12. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2004.00262.x>.
- Sjollema, Jelmer, Sebastian A. J. Zaat, Veronique Fontaine, Madeleine Ramstedt, Reto Luginbuehl, Karin Thevissen, Jiuyi Li, Henny C. van der Mei et Henk J. Busscher. « In vitro methods for the evaluation of antimicrobial surface designs ». *Acta Biomaterialia* 70 (1^{er} avril 2018): 12-24. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.02.001>.
- Smelt, Jan et Stanley Brul. *Thermal Inactivation of Microorganisms*. Vol. 54, 2014. <https://doi.org/10.1080/10408398.2011.637645>.
- Sondi, Ivan et Branka Salopek-Sondi. « Silver Nanoparticles as Antimicrobial Agent: A Case Study on E. Coli as a Model for Gram-Negative Bacteria ». *Journal of Colloid and Interface Science* 275, n° 1 (1^{er} juillet 2004): 177-82. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.02.012>.
- Squinazi, Fabien « La pollution de l'air à l'intérieur des bâtiments (allergènes exclus) ». *Revue Française d'Allergologie et d'Immunologie Clinique* 42, n° 3 (1^{er} avril 2002): 248-55. [https://doi.org/10.1016/S0335-7457\(02\)00145-4](https://doi.org/10.1016/S0335-7457(02)00145-4).
- Stewart, Carleton C. et John A. Steinkamp. « Quantitation of Cell Concentration Using the Flow Cytometer ». *Cytometry* 2, n° 4 (janvier 1982): 238-43. <https://doi.org/10.1002/cyto.990020407>.
- Sudharsanam, Suchitra, Sandhya Swaminathan, Arivudainambi Ramalingam, Gurusamy Thangavel, Rajendran Annamalai, Ralf Steinberg, Krishnachandran Balakrishnan et Padma Srikanth. « Characterization of indoor bioaerosols from a hospital ward in a tropical setting ». *African Health Sciences* 12, n° 2 (juin 2012): 217-25. <https://doi.org/10.4314/ahs.v12i2.22>.
- Tang, Kai, Zhongwei Huang, Jianping Huang, Teruya Maki, Shuang Zhang, Atsushi Shimizu, Xiaojun Ma et al. « Characterization of Atmospheric Bioaerosols along the Transport Pathway of Asian Dust during the Dust-Bioaerosol 2016 Campaign ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 18, n° 10 (24 mai 2018): 7131-48. <https://doi.org/10.5194/acp-18-7131-2018>.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

- Tanzi, Maria Cristina, Silvia Farè et Gabriele Candiani. « Chapter 5 - Sterilization and Degradation ». In *Foundations of Biomaterials Engineering*, édité par Maria Cristina Tanzi, Silvia Farè et Gabriele Candiani, 289-328. Academic Press, 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101034-1.00005-0>.
- Tatibouët, Jean-Michel. *Plasma non thermique et traitement de l'air*. Sciences de l'Ingénieur, 2013. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/environnement-securite-th5/traitements-de-l-air-42600210/plasma-non-thermique-et-traitement-de-l-air-g1794/>.
- Theisinger, Shirleen M. et Olga De Smidt. « Bioaresols in the Food and Beverage Industry ». In *Ideas and Applications Toward Sample Preparation for Food and Beverage Analysis*, 51-76. BoD – Books on Demand, 2017.
- Thilising, Trine, Anne Mette Madsen, Ioannis Basinas, Vivi Schlünssen, Kira Tendal et Jesper Bælum. « Dust, Endotoxin, Fungi, and Bacteria Exposure as Determined by Work Task, Season, and Type of Plant in a Flower Greenhouse ». *The Annals of Occupational Hygiene* 59, n° 2 (mars 2015): 142-57. <https://doi.org/10.1093/annhyg/meu090>.
- Tiller, Joerg C., Chun-Jen Liao, Kim Lewis et Alexander M. Klibanov. « Designing Surfaces That Kill Bacteria on Contact ». *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 98, n° 11 (22 mai 2001): 5981-85. <https://doi.org/10.1073/pnas.111143098>.
- Valones, Marcela Agne Alves, Rafael Lima Guimarães, Lucas André Cavalcanti Brandão, Paulo Roberto Eleutério de Souza, Alessandra de Albuquerque Tavares Carvalho et Sergio Crovela. « Principles and applications of polymerase chain reaction in medical diagnostic fields: a review ». *Brazilian Journal of Microbiology* 40, n° 1 (2009): 1-11. <https://doi.org/10.1590/S1517-83822009000100001>.
- Van de Lagemaat, Marieke, Arjen Grotenhuis, Betsy van de Belt-Gritter, Steven Roest, Ton J. A. Loontjens, Henk J. Busscher, Henny C. van der Mei et Yijin Ren. « Comparison of methods to evaluate bacterial contact-killing materials ». *Acta Biomaterialia* 59 (1^{er} septembre 2017): 139-47. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2017.06.042>.
- Vandenbroucke, Arne M., Rino Morent, Nathalie De Geyter et Christophe Leys. « Non-thermal plasmas for non-catalytic and catalytic VOC abatement ». *Journal of Hazardous Materials* 195 (15 novembre 2011): 30-54. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.08.060>.
- Vandeventer, Peter E., Kris M. Weigel, Jose Salazar, Barbara Erwin, Bruce Irvine, Robert Doebler, Ali Nadim, Gerard A. Cangelosi et Angelika Niemz. « Mechanical Disruption of Lysis-Resistant Bacterial

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

Cells by Use of a Miniature, Low-Power, Disposable Device [▽] ». *Journal of Clinical Microbiology* 49, n° 7 (juillet 2011): 2533-39. <https://doi.org/10.1128/JCM.02171-10>.

Varkey, Aklakaparampil, Mgidid Donald Dlamini, Anaclat Bwampamye Mansuetus et Ababu Teklemariam Tiruneh. « Germicidal Action of Some Metals/Metal Ions in Combating E. coli Bacteria in Relation to Their Electro-Chemical Properties ». *Journal of Water Resource and Protection* 5 (10 décembre 2013): 1132-43. <https://doi.org/10.4236/jwarp.2013.512119>.

Vernez, David, Jean-Jacques Sauvain, Alexis Laulagnet, Alejandro Portela Otaño, Nancy B. Hopf, Kiattisak Batsungnoen et Guillaume Suárez. « Airborne nano-TiO₂ particles: An innate or environmentally-induced toxicity? » *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 343 (15 juin 2017): 119-25. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.04.022>.

Vetopsy. « Biologie cellulaire et moléculaire : vue d'ensemble ». Vetopsy.fr, 2018. <http://vetopsy.fr/biologie-cellulaire/biologie-cellulaire-moleculaire.php>.

Viledon. « Efficient air filtration in cleanrooms », 2013. http://menardifilters.se/wp-content/uploads/Plastic_H13_DS_02_CC_091_EN_low.pdf.

Wallace, R. John, Jürgen Gropp, Noël Dierick, Lucio G. Costa, Giovanna Martelli, Paul G. Brantom, Vasileios Bampidis, Derek W. Renshaw et Lubomir Leng. « Risks Associated with Endotoxins in Feed Additives Produced by Fermentation ». *Environmental Health: A Global Access Science Source* 15 (15 janvier 2016): 5. <https://doi.org/10.1186/s12940-016-0087-2>.

Wang, Jinlong, Pengyi Zhang, Jinge Li, Chuanjia Jiang, Rizwangul Yunus et Jeonghyun Kim. « Room-Temperature Oxidation of Formaldehyde by Layered Manganese Oxide: Effect of Water ». *Environmental Science & Technology* 49, n° 20 (20 octobre 2015): 12372-79. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02085>.

Wang, Lili et Robert A. Hoffman. « Standardization, Calibration, and Control in Flow Cytometry ». *Current Protocols in Cytometry* 79 (Mai 2017): 1.3.1-1.3.27. <https://doi.org/10.1002/cpcy.14>.

Waschinski, Christian J., Joerg Zimmermann, Ulrich Salz, Rolf Hutzler, Gabriele Sadowski et Joerg C. Tiller. « Design of Contact-Active Antimicrobial Acrylate-Based Materials Using Biocidal Macromers ». *Advanced Materials* 20, n° 1 (2008): 104-8. <https://doi.org/10.1002/adma.200701095>.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

- Welker, Roger W. « Chapter 1 - Basics and Sampling of Particles for Size Analysis and Identification ». In *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, édité par Rajiv Kohli et K. L. Mittal, 1-80. Oxford: William Andrew Publishing, 2012. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-7883-0.00001-8>.
- Wéry, Nathalie. « Bioaerosols from composting facilities—a review ». *Frontiers in Cellular and Infection Microbiology* 4 (4 avril 2014). <https://doi.org/10.3389/fcimb.2014.00042>.
- Whon, Tae Woong, Min-Soo Kim, Seong Woon Roh, Na-Ri Shin, Hae-Won Lee et Jin-Woo Bae. « Metagenomic Characterization of Airborne Viral DNA Diversity in the Near-Surface Atmosphere ». *Journal of Virology* 86, n° 15 (1^{er} août 2012): 8221-31. <https://doi.org/10.1128/JVI.00293-12>.
- Widmer, François et Roland Beffa. *Aide-mémoire de biochimie et de biologie moléculaire*. Tec & Doc Lavoisier, 2000.
- Wilcox, Melissa, Rainer Kurz et Klaus Brun. « Technology Review of Modern Gas Turbine Inlet Filtration Systems ». *International Journal of Rotating Machinery* 2012 (13 mars 2012). <https://doi.org/10.1155/2012/128134>.
- Windler, Lena, Murray Height et Bernd Nowack. « Comparative evaluation of antimicrobials for textile applications ». *Environment International* 53 (1^{er} mars 2013): 62-73. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2012.12.010>.
- Wittwer, Carl, Kirk Ririe et Randy Rasmussen. Monitoring hybridization during PCR using SYBR Green I. United States US20020058258A1, depose le 5 mars 2001 et reçu le 16 mai 2002. <https://patents.google.com/patent/US20020058258/en>.
- Woo, Chang Gyu, Ji-Soo Kang, Hak-Joon Kim, Yong-Jin Kim et Bangwoo Han. « Treatment of Air Filters Using the Antimicrobial Natural Products Propolis and Grapefruit Seed Extract for Deactivation of Bioaerosols ». *Aerosol Science and Technology* 49, n° 8 (3 août 2015): 611-19. <https://doi.org/10.1080/02786826.2015.1054983>.
- Xie, Zhengsheng, Yanpeng Li, Rui Lu, Wanxin Li, Chunlan Fan, Pengxia Liu, Jinlong Wang et Wenke Wang. « Characteristics of total airborne microbes at various air quality levels ». *Journal of Aerosol Science* 116 (1 novembre 2017). <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2017.11.001>.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

- Yaeger, Robert G. « Protozoa: Structure, Classification, Growth, and Development ». In *Medical Microbiology*, édité par Samuel Baron, 4th éd. Galveston (TX): University of Texas Medical Branch at Galveston, 1996. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK8325/>.
- Yan, Dayun, Jonathan H. Sherman et Michael Keidar. « Cold atmospheric plasma, a novel promising anti-cancer treatment modality ». *Oncotarget* 8, n° 9 (11 novembre 2016): 15977-95. <https://doi.org/10.18632/oncotarget.13304>.
- Yang, Chin S. et Eckardt Johannung. « Airborne Fungi and Mycotoxins ». In *Manual of Environmental Microbiology, Third Edition*, 972-88, 2007. <http://www.asmscience.org/content/book/10.1128/9781555815882.ch77>.
- Yang, Shinhao, Yi-Chin Huang, Chin-Hsiang Luo, Yi-Chang Lin, Jhih-Wei Huang, Cheng-Ping Jimmy Chuang, Chiou-Jong Chen, Wei Fang et Chi-Yu Chuang. « Inactivation Efficiency of Bioaerosols Using Carbon Nanotube Plasma ». *CLEAN – Soil, Air, Water* 39 (1^{er} mars 2011): 201-5. <https://doi.org/10.1002/clen.201000142>.
- Yao, Maosheng et Gediminas Mainelis. « Analysis of Portable Impactor Performance for Enumeration of Viable Bioaerosols ». *Journal of occupational and environmental hygiene* 4 (1^{er} août 2007): 514-24. <https://doi.org/10.1080/15459620701407388>.
- Yılmaz Atay, Hüsnügül et Erdal Çelik. « Investigations of antibacterial activity of chitosan in the polymeric composite coatings ». *Progress in Organic Coatings* 102, Part B (janvier 2017): 194-200. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.10.013>.
- Zacarías, Silvia M., Silvana Pirola, Agustina Manassero, María E. Visuara, Orlando M. Alfano et María L. Satuf. « Photocatalytic Inactivation of Bioaerosols in a Fixed-Bed Reactor with TiO₂-Coated Glass Rings ». *Photochemical & Photobiological Sciences* 18, n° 4 (10 avril 2019): 884-90. <https://doi.org/10.1039/C8PP00297E>.
- Zhang, Pengfei, Lingbo Kong, Peter Setlow et Yong-qing Li. « Characterization of Wet-Heat Inactivation of Single Spores of Bacillus Species by Dual-Trap Raman Spectroscopy and Elastic Light Scattering ». *Applied and Environmental Microbiology* 76, n° 6 (mars 2010): 1796-1805. <https://doi.org/10.1128/AEM.02851-09>.

Chapitre I : Désinfection de l'air intérieur. État de l'art

Zhou, Pei, Yi Yang, Alvin C. K. Lai et Gongsheng Huang. « Inactivation of airborne bacteria by cold plasma in air duct flow ». *Building and Environment* 106 (1^{er} septembre 2016): 120-30.
<https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2016.06.026>.



Chapitre II : Objectifs de recherche et méthodes expérimentales

II.1 Objectifs de recherche	83
II.2 Matériaux et procédés de synthèse	85
II.2.1 Composite à surface oxydante $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	86
II.2.2 Composite à surface mécaniquement abrasive $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	87
II.2.3 Composite $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	88
II.2.4 Composite $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	89
II.2.5 Matériau à base d'oxyde de zinc (DIPE)	90
II.3 Caractérisation physico-chimique des matériaux	91
II.3.1 Microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE)	91
II.3.2 Analyse dispersive en énergie (EDS)	92
II.3.3 Analyse de surface spécifique et de porosité (BET-BJH)	93
II.3.4 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	94
II.4 Caractérisation des propriétés germicides des matériaux	95
II.4.1 Tests de zone d'inhibition	95
II.4.2 Tests en conditions dynamiques : unité pilote développée au C2MA	98
II.4.3 Tests en conditions dynamiques en système ouvert	104
II.4.4 Tests en conditions dynamiques avec rideau d'air	108
Références	111

Comme vu dans le premier chapitre, des matériaux pour le traitement de l'air intérieur existent déjà mais des questions se posent sur leur sécurité et leur efficacité (poudres nanométriques, filtres non germicides à remplacer). Des questions se posent également sur la pertinence des méthodes d'évaluation des capacités antimicrobiennes des matériaux décrites par les normes.

C'est pourquoi il est particulièrement intéressant de poursuivre l'effort de développement de nouveaux matériaux germicides et d'autre part de développer de nouvelles méthodes de tests se rapprochant des conditions d'utilisation réelles des matériaux.

Ce chapitre décrit d'abord les objectifs de recherche qui découlent de l'analyse de l'état de l'art, puis les matériaux conceptualisés, caractérisés, mis en œuvre et appliqués dans le cadre de cette étude ainsi que les méthodes de synthèse qui ont permis de les obtenir. Ensuite sont détaillées les méthodes d'analyse employées pour caractériser les propriétés physico-chimiques de ces matériaux. Dans un dernier temps, les tests réalisés pour étudier le potentiel germicide de ces matériaux sont décrits.

II.1 Objectifs de recherche

Concernant le traitement des bioaérosols, plusieurs verrous technologiques ressortent de l'état de l'art ([Chapitre I](#)). En effet, certains systèmes de traitement émettent des composés nanométriques (poudres photocatalytiques) ou de l'ozone lors de leur fonctionnement. Ils ne font alors que remplacer le problème des bioaérosols par un autre problème sanitaire. Les filtres mécaniques quant à eux ont pour défaut leur consommation énergétique importante du fait de leur grande perte de charge. De plus, ils peuvent représenter un risque pour la sécurité de l'utilisateur lors de leur remplacement puisqu'ils n'ont pas d'action germicide et sont donc couverts de microorganismes pouvant s'aérosoliser. Les plasmas, générateurs d'ions et systèmes photocatalytiques sont également des méthodes coûteuses en énergie électrique lorsqu'elles sont en fonctionnement puisqu'elles nécessitent une activation énergétique. Toutes ces limites des systèmes existants conduisent à s'interroger sur la possibilité de développer des matériaux germicides (pas des filtres mécaniques) fonctionnant sans assistance énergétique. Les objectifs de recherche de cette étude sont donc les suivants :

- Développer des matériaux germicides qui ne relarguent dans l'air ni composés nocifs (poudres nanométriques) ni gaz toxiques (ozone O₃, monoxyde de carbone CO, etc.)
- Développer des matériaux germicides fonctionnant sans assistance énergétique (courant électrique, excitation lumineuse) pour le traitement de l'air intérieur

- Comparer les matériaux développés avec un système de traitement photocatalytique

Une attention particulière doit également être portée à la possibilité de régénération du matériau. En effet, un matériau pouvant subir sans s'altérer une calcination avec flux d'air pourrait être nettoyé des microorganismes à sa surface et ainsi être réutilisable.

Afin de répondre à ces objectifs, plusieurs matériaux ont été développés et testés. Les composants actifs retenus pour ces matériaux sont le dioxyde de manganèse MnO_2 pour son potentiel oxydant, l'oxyde de zinc ZnO pour sa structure cristalline permettant la formation de composites pouvant endommager mécaniquement les microorganismes et l'argent pour ses propriétés germicides en tant que métal Ag et ion métallique Ag^+ . Un résumé sur les caractéristiques générales de ces matériaux est présenté en Tableau 14.

Tableau 14: Résumé des matériaux actifs impliqués dans cette étude

Matériau	Développé au C2MA	Assistance énergétique	Potentiellement régénérable
Billes $MnO_2/AlPO_4/\gamma-Al_2O_3$	Oui	Non	Non
Billes $ZnO/\gamma-Al_2O_3$	Oui	Non	Oui
Billes $Ag/ZnO/\gamma-Al_2O_3$	Oui	Non	Non
Billes $Ag/TiO_2/AlPO_4/\gamma-Al_2O_3$	Oui	Non	Non
Poudre de ZnO	Non	Oui	Oui

Au-delà des matériaux, l'état de l'art fait également ressortir un manque de méthodes d'évaluation adaptées à la détermination de l'efficacité germicide d'un matériau prévu pour un usage en assainissement de l'air. De surcroît, l'utilisation de l'air ambiant comme source de bioaérosols pour ces analyses est extrêmement rare. Or, il semble hasardeux de se prononcer sur l'efficacité germicide d'un matériau conçu pour assainir l'air intérieur en utilisant des méthodes analytiques non adaptées. Plusieurs paramètres opératoires influencent l'efficacité du traitement *in-situ* comme la vitesse de passage de l'air à travers le matériau, le temps de contact entre le matériau et un volume d'air, ainsi que la communauté microbienne présente. Ainsi, il est nécessaire de lever trois verrous technologiques lors de cette étude :

- Développer une unité de test fonctionnant avec de l'air ambiant en conditions dynamiques, sans utiliser de culture sur boîte de Pétri, pour déterminer l'efficacité germicide des matériaux
- Etudier l'influence de la vitesse de l'air sur les propriétés germicides des matériaux
- Comparer les informations données par des tests statiques de référence avec ceux obtenus par l'unité de test développée

Afin de répondre au mieux à ces objectifs, trois méthodes analytiques ont été testées lors de cette étude. Le Tableau 15 présente les installations et méthodes qui seront présentées dans ce manuscrit.

Tableau 15 : Tests d'efficacité germicide utilisés lors de cette étude. C2MA ≡ Centre des Matériaux des Mines d'Alès, DIPE ≡ Institut de Physique et d'Ingénierie de Donetsk (Donetsk, Ukraine) et LNEC ≡ Laboratoire National de Génie Civil (Lisbonne, Portugal)

Unité de test	Méthode analytique	Conditions dynamiques	Culture sur boîtes	Utilisation d'air ambiant
Boîte de Pétri	Zone d'inhibition	Non	Oui	Non
Unité pilote développée au C2MA	Compteur de particules viables en temps réel	Oui	Non	Oui
Unité pilote développée par le DIPE	Impacteur solide	Oui	Oui	Oui
Chambre d'essais du LNEC	Compteur de particules viables en temps réel	Oui	Non	Oui

L'enjeu de cette étude est donc d'une part de développer de nouveaux matériaux germicides qui possèderaient des avantages que n'ont pas les matériaux actuels et d'autre part d'établir une méthode permettant de tester au plus près des conditions réelles d'utilisation le potentiel antimicrobien de ces matériaux.

II.2 Matériaux et procédés de synthèse

Afin d'élaborer des matériaux nanocomposites composés de couches nanostructurées supportées par des supports macroscopiques, il faut choisir un matériau qui fera office de support. Le support choisi pour ces travaux est la γ -alumine activée (γ -Al₂O₃) sous forme de billes de 2,5 mm de diamètre en moyenne. La γ -alumine est une forme métastable de l'alumine, la forme stable étant l' α -alumine ou corindon [Salles, 2014]. La γ -Al₂O₃ est un matériau céramique avec une structure partiellement cristalline comme le montre l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) en Figure 32. De plus, la structure cristalline de la γ -Al₂O₃ est difficile à déterminer et plusieurs hypothèses coexistent [Paglia et al, 2003 ; Krokidis et al, 2001]. Le choix de la γ -alumine est justifié par ses bonnes capacités en tant que support [Trueba et Trasatti, 2005] ainsi que par sa stabilité thermique puisqu'elle n'est pas altérée par des températures inférieures à 600°C [Eklund et al, 2009].

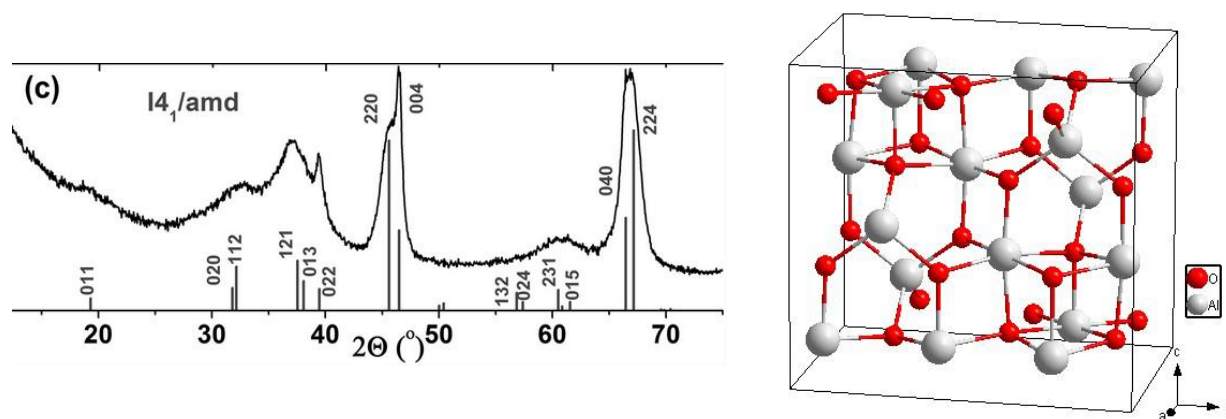


Figure 32 : Résultat d'analyse DRX et proposition de maille élémentaire de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, d'après [Pakharukova et al, 2017]

II.2.1 Composite à surface oxydante $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Pour préparer des billes avec comme composant actif le dioxyde de manganèse MnO_2 , une première étape de préparation du support est nécessaire.

Création d'une couche de phosphate d'aluminium

Afin de créer des billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlPO}_4$, les billes non modifiées de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont plongées dans une solution aqueuse d'acide phosphorique H_3PO_4 à 10% v/v (Carlo Erba, France) pendant cinq minutes avant d'être rincées à l'eau distillée puis séchées 24h à température ambiante. Un séchage en étuve pendant 4h à 120°C termine la préparation. Cette étape s'appuie sur les travaux de Cordero et al, 1989.

Dépôt de dioxyde de manganèse

Le dépôt de dioxyde de manganèse MnO_2 se fait donc sur les billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlPO}_4$. Pour ce faire, les billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{AlPO}_4$ sont imprégnées à sec avec une solution de sulfate de manganèse MnSO_4 à 13,5% m/m préparée à partir de sulfate de manganèse monohydrate $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Riedel de Haën AG, Allemagne). Le principe de l'imprégnation à sec est d'utiliser un volume de solution égal ou légèrement supérieur au volume poreux du matériau à imprégner. Ici les billes ont été imprégnées avec 0,96 ml de solution par gramme de billes. Elles ont ensuite été laissées à température ambiante et à l'air libre pendant 24h avant d'être séchées à 120°C pendant 6h. Une étape de calcination à 550°C pendant 4h a également été réalisée afin de se débarrasser de l'eau restante ainsi que des traces d'acide

sulfurique formé (décomposition à 337°C). Cette étape peut être catalysée en basifiant la solution [Fu et al, 2010] mais ici, un long temps de maturation a été préféré à la catalyse.

Réaction : $Mn^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O = Mn(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow MnO_2$ (évaporation puis traitement thermique).

II.2.2 Composite à surface mécaniquement abrasive ZnO/ γ -Al₂O₃

Afin de créer des nanostructures de ZnO à la surface de billes de γ -Al₂O₃, une synthèse hydrothermale *in-situ* a été choisie. Cette méthode a l'avantage d'être facile à mettre en œuvre et de créer une surface homogène avec des liaisons covalentes entre le support et le composant actif nanostructuré. La synthèse mise en œuvre est inspirée par les travaux de [Vayssieres et al, 2001]. Une solution aqueuse équimolaire à 0,1M de nitrate de zinc hexahydraté Zn(NO₃)₂ • 6 H₂O (Chem-lab, Belgique) et de méthénamine C₆H₁₂N₄ (Chem-lab, Belgique) est mise à chauffer à reflux avec des billes de γ -Al₂O₃ à 95°C pendant 10h. Le montage expérimental de la synthèse est un montage à reflux présenté en Figure 33. Un ballon bicol contenant les réactifs est placé dans un chauffe-ballon. Une colonne réfrigérante située au-dessus du ballon bicol permet de travailler à haute température à pression ambiante et à volume constant. Le thermomètre placé sur le deuxième col du ballon via un bouchon permet de suivre la température pendant la synthèse.

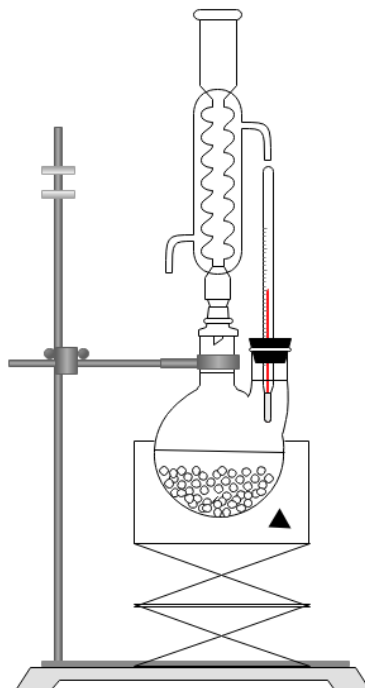


Figure 33 : Schéma du montage permettant la création de nanostructures de ZnO sur la surface des billes γ -Al₂O₃

En chauffant, la méthénamine va s'hydrolyser selon la réaction suivante : $C_6H_{12}N_4 + 6 H_2O = 6 CH_2O + 4 NH_3$

L'ammoniac ainsi formé va basifier la solution en réagissant avec l'eau : $NH_3 + H_2O = NH_4^+ + OH^-$

Les ions hydroxyde vont enfin réagir avec les ions zinc et former l'oxyde de zinc : $2 OH^- + Zn^{2+} \rightarrow ZnO(s) + H_2O$

Après le chauffage, les billes sont rincées à l'eau distillée, égouttées et laissées mûrir pendant 24h à température ambiante. Elles sont ensuite séchées en étuve à 120°C pendant 12h puis calcinées à 550°C pendant 4h.

II.2.3 Composite Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃

Le matériau composite Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃ est obtenu en deux étapes.

Dans un premier temps, l'oxyde de zinc est synthétisé à la surface des billes de γ -Al₂O₃ en suivant le protocole décrit en [II.2.2](#). Une différence cependant est que les billes sont mises directement en étuve après synthèse sans phase de maturation.

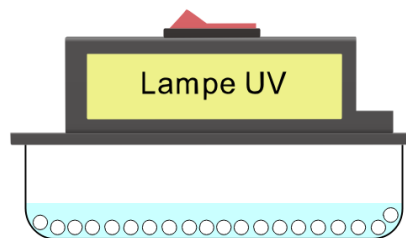


Figure 34 : Schéma du montage expérimental de dépôt d'argent par voie photochimique

Dans un second temps, le dépôt d'argent est effectué par voie photochimique. Dans un bac de 8 x 12 cm, 20g de billes ZnO/ γ -Al₂O₃ sont déposées. Un volume de 25 ml de solution de nitrate d'argent AgNO₃ (Carlo Erba, France) à 0,025 M est versé dans le bac. Le bac est ensuite placé sous lampe UV à 254 nm pour 32 minutes d'irradiation avec des pauses toutes les 4 minutes pour agiter manuellement les billes. Après irradiation, les billes sont filtrées puis séchées à température ambiante. La procédure est répétée jusqu'à obtention d'une quantité suffisante de billes Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃.

La réaction impliquée dans le dépôt d'argent est une réduction photochimique qui suit l'équation suivante : $(\text{Ag}^+, \text{H}_2\text{O}) + h\nu = (\text{Ag}^0, \text{H}^+, \text{HO}\cdot)$ [[Hada et al, 1976](#)].

II.2.4 Composite Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃

Le matériau Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ a été obtenu en trois étapes : la synthèse d'une couche de phosphate d'aluminium, un dépôt de dioxyde de titane par voie sol-gel [[Caruso et al, 2001](#) ; [Addamo et al, 2008](#) ; [Albiter et al, 2015](#)] et un dépôt d'argent par réduction photochimique.

La première étape est la création d'une couche de phosphate d'aluminium, cette étape suit le protocole détaillé en [II.2.1](#).

Pour le dépôt de dioxyde de titane TiO₂, une solution de précurseurs est réalisée en suivant le protocole suivant : une solution éthanolique à 10 % v/v d'isopropoxyde de titane Ti[OCH(CH₃)₂]₄ (Sigma-Aldrich) est préparée. La solution est basifiée par ajout de 0.3 ml de solution aqueuse d'acide nitrique HNO₃ à 63 % m/m.

Les billes d'AlPO₄/γ-Al₂O₃ sont ensuite mises au contact de la solution de précurseurs (à raison de 25 ml pour 25g de billes) et le tout est agité pendant une heure à température ambiante.

Les billes sont ensuite filtrées et placées en étuve à 120°C pendant deux heures. Elles sont ensuite mises dans de l'eau distillée (40 ml pour 25g de billes). Le mélange eau distillée –billes est agité pendant 2 heures à température ambiante. C'est lors de cette étape que s'effectue l'hydrolyse de l'isopropoxyde de titane selon l'équation de réaction suivante : $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}[\text{OH}]_4 + 4 \text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (isopropanol).

La condensation suit l'hydrolyse selon une réaction semblable à : $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4 + \text{Ti}[\text{OH}]_4 \rightarrow [\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3\text{Ti-O-Ti}[\text{OH}]_3 + \text{H}_2\text{O}$. Cette réaction va se répéter pour former un gel ramifié de dioxyde de titane à la surface des billes d'alumine, comme illustré dans la

Figure 35.

Les billes sont ensuite filtrées et séchées à nouveau pendant 2 heures à 120°C. Elles sont enfin calcinées à 500°C pendant 4 heures.

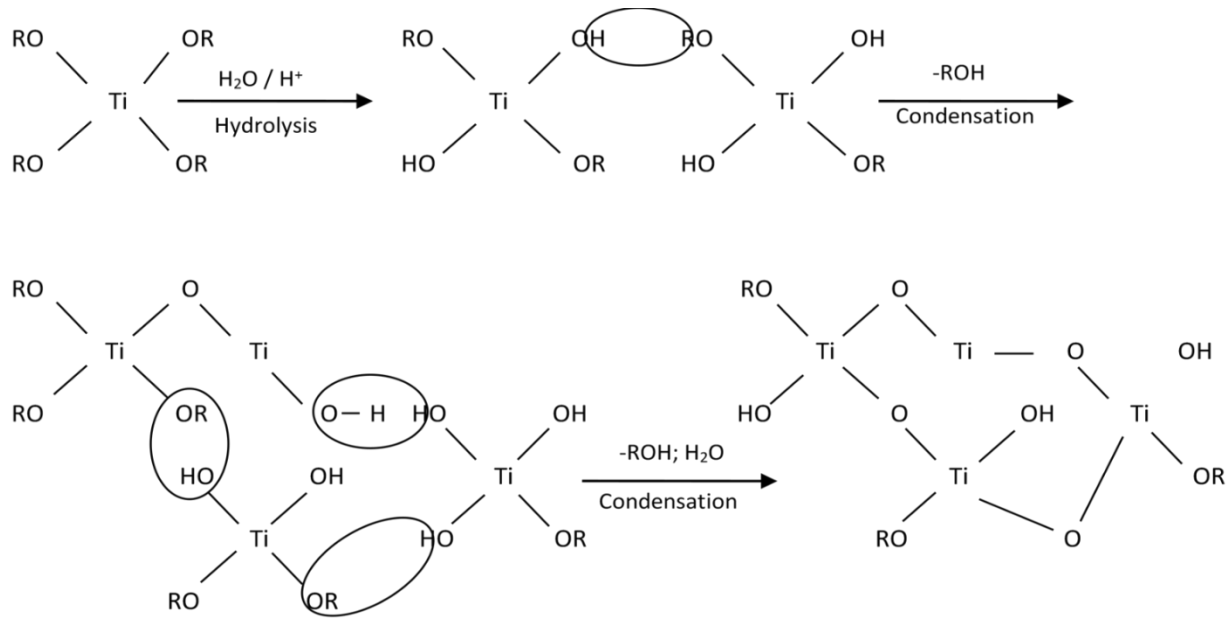


Figure 35 : Schéma du procédé sol-gel pour un alcoxyde de titane, d'après [\[Guzmán-Velderrain et al. 2014\]](#)

Le dépôt d'argent se fait en suivant le protocole décrit en [II.2.3](#) avec un temps d'irradiation d'une heure.

II.2.5 Matériau à base d'oxyde de zinc (DIPE)

Le dernier matériau traité lors de cette étude a été réalisé par le Donetsk Institute of Physics and Engineering (DIPE). Il s'agit selon ses fabricants d'une poudre contenant des nanostructures d'oxyde de zinc. Aucune information supplémentaire n'a pu être obtenue ni sur les méthodes de fabrication de ce matériau ni sur sa composition exacte.

II.3 Caractérisation physico-chimique des matériaux

Afin d'examiner les caractéristiques des matériaux composites synthétisés, des analyses physico-chimiques ont été menées. Ces analyses ont été contraintes tant par la morphologie des matériaux (sphères) que par le fait que la fonctionnalisation des matériaux s'effectue par des dépôts en surface et représentent une faible portion massique du matériau macroscopique.

II.3.1 Microscopie électronique à balayage environnemental (MEBE)

La microscopie électronique à balayage permet l'obtention d'images de structures trop petites pour être visibles en microscopie optique. En effet, le microscope optique a une résolution limitée par le fait qu'il utilise de la lumière visible avec des longueurs d'onde comprises entre 400 et 800 nm et s'il peut atteindre une résolution de 0,2 μm , il est peu pertinent pour tous les objets en deçà du micron.

Pour s'affranchir de cette limite, le microscope électronique à balayage utilise des électrons. Or les échantillons non conducteurs ont tendance à accumuler à leur surface les électrons, rendant l'analyse moins précise. C'est pourquoi un dépôt conducteur (souvent du carbone) est réalisé sur les échantillons isolants pour les rendre conducteurs et affiner l'observation. Cependant cette action revient à altérer l'échantillon. Ainsi, le MEB est une méthode destructive pour les échantillons non conducteurs. La microscopie électronique à balayage environnemental permet de résoudre ce problème.

Un microscope électronique à balayage environnemental utilise un gaz, souvent de la vapeur d'eau, à faible pression qui va fonctionner comme un amplificateur de signal. En effet, les électrons secondaires émis par la surface vont rencontrer les molécules d'eau qui vont en réponse produire des électrons secondaires qui vont ensuite être détectés par un détecteur d'électrons secondaires gazeux (GSED pour Gaseous Secondary Electron Detector). Un problème de ce système est que le canon à électrons a besoin de vide pour être utilisé efficacement et la MEBE va donc nécessiter un gradient de pression entre le canon et la chambre à échantillons pour fonctionner.

Dans le cadre de cette étude, les matériaux utilisés ont tous été analysés par imagerie électronique à balayage en mode environnemental via le Quanta 200 SEM /FEG. Les analyses ont été réalisées avec une pression comprise entre 0,68 et 0,98 Torr. De plus, des images ont été acquises d'une part en détectant les électrons secondaires (SE) et d'autre part en détectant les électrons rétrodiffusés (BSE). Les électrons rétrodiffusés permettent d'obtenir des informations sur la

composition chimique du matériau puisque plus le numéro atomique d'un atome est important plus il produit d'électrons rétrodiffusés, ce qui se traduit par une plus importante blancheur sur les images obtenues (voir Figure 36).

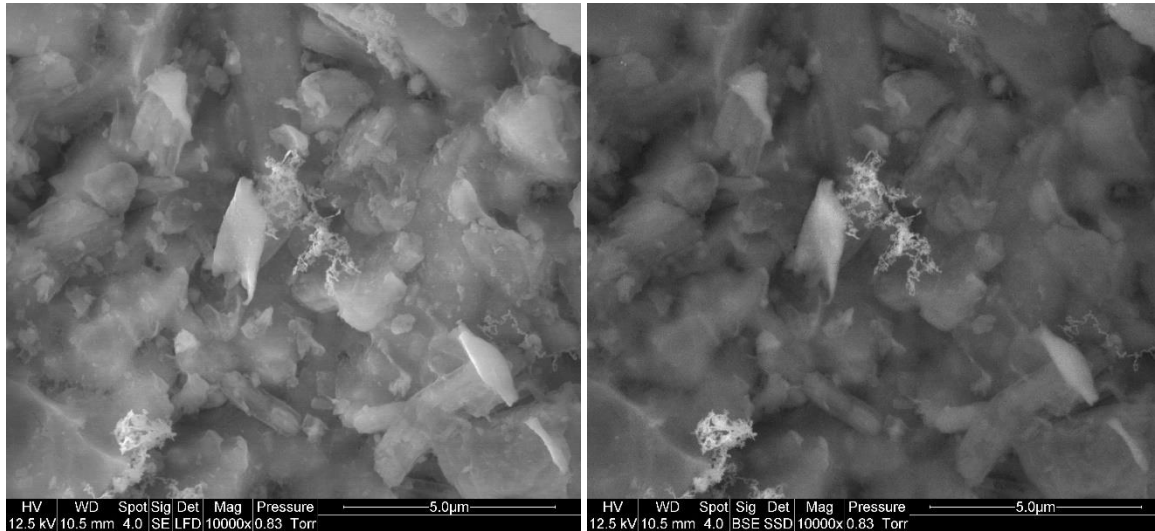


Figure 36 : Image d'un même échantillon en détection des électrons secondaires à droite et en détection des électrons rétrodiffusés à gauche

II.3.2 Analyse dispersive en énergie (EDS)

Des analyses de composition chimique des matériaux préparés ont été faites en utilisant la sonde d'analyse dispersive en énergie (EDS) du microscope Quanta 200 SEM/FEG.

Lors de l'excitation des échantillons par les électrons primaires de l'échantillon par le Quanta 200 SEM/FEG, les atomes de l'échantillon se retrouvent dans un état excité. Ces atomes vont ensuite se désexciter pour retourner à leur état d'équilibre initial. Or la désexcitation de ces atomes se fait avec une émission de rayons X. Cette transition radiative est particulière pour chaque atome qui a ainsi une « signature radiative ». La sonde EDS permet d'identifier et d'attribuer les signatures radiatives et ainsi de quantifier les pourcentages d'atomes en présence.

Il est à noter que la sonde EDS analyse un volume « en forme de poire » autour du point d'impact du faisceau d'électrons primaires. Il est possible de faire une approximation hémisphérique de ce volume. Un exemple de ces volumes est présenté en Figure 37.

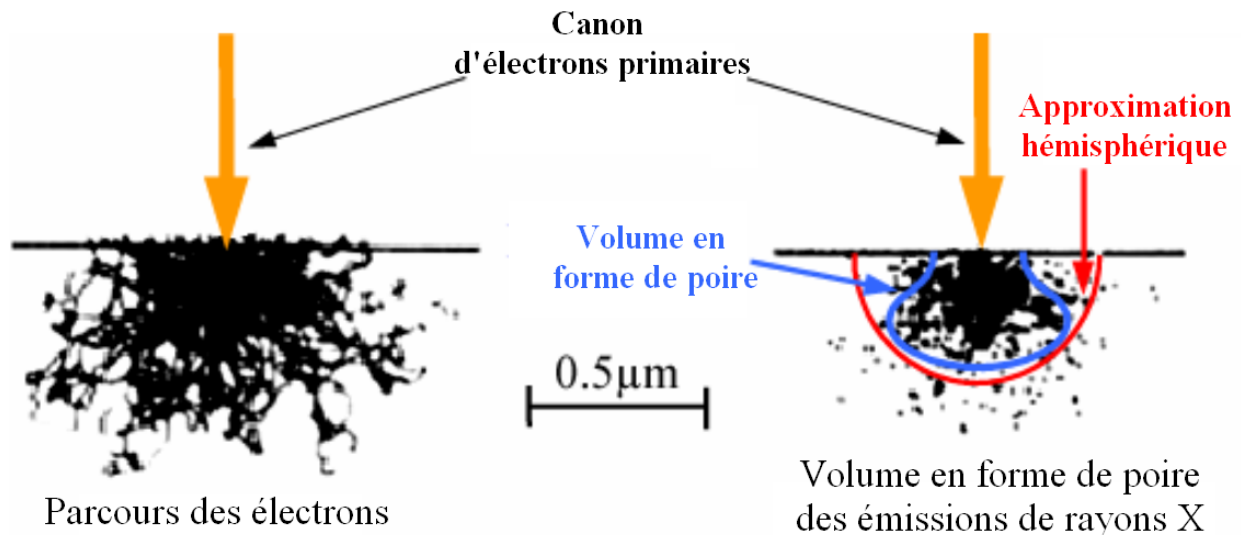


Figure 37 : Parcours des électrons et volume d'émission de rayon X dans du cuivre (voltage d'accélération : 20 keV) obtenus par simulations Monte-Carlo, d'après [\[Arnould et Hild, 2007\]](#)

II.3.3 Analyse de surface spécifique et de porosité (BET-BJH)

Les matériaux synthétisés au sein du laboratoire ont été analysés par le Tristar II Plus par adsorption de diazote N_2 à 77 K (-196°C). Cette analyse est effectuée en utilisant le modèle d'adsorption de Brunauer, Emmet et Teller (BET) pour la mesure de la surface spécifique et le modèle d'adsorption de Barret, Joyner et Halenda (BJH) pour l'étude de la distribution des pores.

L'adsorption est la fixation de molécules sur une surface du fait d'interactions faibles (physisorption : environ 40 kJ/mol) ou fortes (chimisorption : entre 100 et 150 kJ/mol). L'analyse de surface par adsorption permet d'obtenir de précieuses informations sur la structure poreuse des matériaux.

Le modèle BET est un modèle d'adsorption physique multicouche qui considère pour chaque couche l'équilibre adsorption/désorption. Le modèle permet de déterminer la quantité de gaz correspondant à un pavage compact de la surface par une seule couche, d'où la détermination de la surface spécifique en m^2 par g de solide absorbant. Ce modèle est donc plus représentatif que celui de Langmuir qui ne considère qu'une seule couche d'adsorption possible. Le modèle considère que les molécules restent sous forme gazeuse et qu'il n'y a donc pas de condensation capillaire dans les pores, compte tenu des faibles pressions partielles utilisées pour son application. Le modèle BET est généralement valable de 5 à 35% de la pression saturante du gaz utilisé.

Le modèle BJH vise à déterminer la distribution poreuse d'un matériau. Il prend en compte la condensation dans les mésopores, même à faible pression. Plus précisément, ce modèle sépare les macropores dans lesquels le modèle BET est maintenu des mésopores pour lesquels il y aura condensation. Pour ces mésopores, le volume peut être déterminé par mesure du rayon de ménisque et l'application de la loi de Kelvin. Le modèle BJH permet également de mettre en évidence des profils d'adsorption/désorption qui donnent des indications sur le type de porosité et la forme des pores du matériau étudié.

II.3.4 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les billes non modifiées d'alumine ont été analysées par diffraction des rayons X pour vérifier leur structure cristalline. Les billes ont été broyées manuellement pour obtenir une poudre analysable.

L'analyse a été effectuée via un diffractomètre Bruker D8 Advance. Le tube à rayons X utilisé est composé d'un corps de cuivre. Sa longueur d'onde de radiation est $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.544 \text{ \AA}$ (un filtre permet de l'éliminer lors de l'analyse). Le diffractomètre fonctionne à une tension de 40kV et une intensité de 40mA. Les pics de diffraction sont enregistrés de 5 à 70° en 2θ . Le temps d'acquisition est de 176 s et le pas est de $9/1000^\circ 2\theta$.



Figure 38 : Diffractomètre Bruker D8 Advance

II.4 Caractérisation des propriétés germicides des matériaux

Une fois la caractérisation physico-chimique des matériaux effectuée, il est nécessaire d'évaluer les capacités germicides des matériaux. Cela a été fait selon quatre méthodes. Le Tableau 16 résume pour chaque matériau les analyses menées.

Tableau 16 : Tests capacités germicides sur les matériaux intégrés à cette étude

Matériau	Tests			
	Tests de zone d'inhibition	Unité pilote du C2MA	Unité pilote développée par le DIPE	Chambre d'essais du LNEC
Billes non modifiées γ-Al₂O₃	Oui	Oui	Oui	Oui
Billes MnO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃	Oui	Oui	Oui	
Billes ZnO/γ-Al₂O₃	Oui	Oui	Oui	Oui
Billes Ag/ZnO/γ-Al₂O₃	Oui	Oui		
Billes Ag/TiO₂/ AlPO₄/γ-Al₂O₃	Oui	Oui		
Poudre de ZnO			Oui	

II.4.1 Tests de zone d'inhibition

Les tests de zone d'inhibition sont des tests statiques en conditions aqueuses permettant de mesurer une activité germicide diffusive. Le principe de ces tests est détaillé en [I.3.1](#). Les tests ont été réalisés avec deux souches bactériennes et une souche de champignon filamenteux. Chaque souche a été utilisée avec un milieu de culture spécifique. Ces tests ont été pratiqués sur tous les matériaux à base de billes de γ -alumine et sur les billes de γ -Al₂O₃ non modifiées.

Dans un premier temps, les milieux de culture ont été préparés et autoclavés 20 minutes à 120°C. Puis, un volume précis de milieu a été coulé dans des boîtes de Pétri de 90 mm de diamètre de sous hotte à flux laminaire. Les boîtes sont conservées à 4°C avant utilisation.

Dans un deuxième temps, un tapis bactérien estensemencé et les matériaux à tester sont déposés.

Dans un troisième temps le diamètre d'inhibition est mesuré.

Tests de zone d'inhibition avec B. atrophaeus

Pour ces tests, du milieu trypticase soja (abrégié TSA pour Trypticase Soy Agar, Dutscher) a été utilisé. C'est un milieu avec un pH de 7,3 qui est adapté à la plupart des bactéries aérobies.

Pour préparer la suspension bactérienne pour les tests, 150 µl de *Bacillus atrophaeus* de souche DSM 675 (anciennement classé comme *Bacillus subtilis*) conservés à -20°C avec 2 ml de milieu de culture « viande hachée modifiée » (milieu ATCC 1490) liquide. La suspension ainsi obtenue a été incubée dans un agitateur incubateur à 30°C et 180 tours par minute pendant 4 heures. Après incubation, la suspension est diluée à $4 \cdot 10^5$ cellules/ml en ajoutant une solution stérile de NaCl (Prolabo, France) à 9g/l après mesure de la densité optique à 600 nm. Le tapis bactérien est préparé en ensemençant les boîtes de Pétri précédemment avec 5 ml de la suspension bactérienne à $4 \cdot 10^5$ cellules/ml de *B. atrophaeus*. Après 3 minutes de contact, l'excès de la suspension est enlevé. 7 billes sont déposées au centre des boîtes de Pétri (Figure 39) en appuyant légèrement pour que les billes adhèrent à la gélose. Les boîtes sont enfin refermées, retournées et incubées à 30°C pendant 22h. Pour chaque matériau testé, deux boîtes de Pétri sont utilisées.

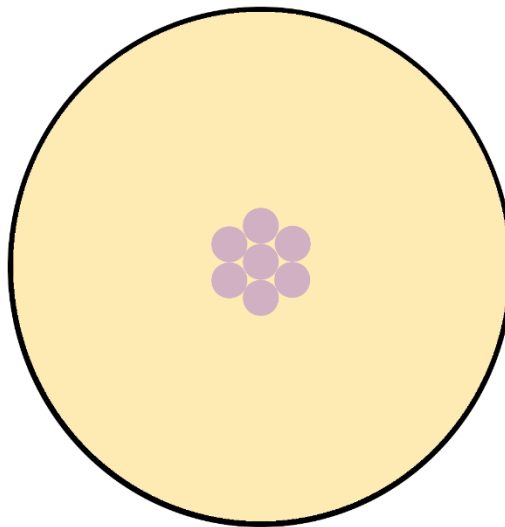


Figure 39 : Disposition des billes sur les boîtes de Pétri pour les tests de zone d'inhibition

Tests de zone d'inhibition avec E. coli

Le milieu utilisé pour les tests avec *Escherichia coli* est le milieu « lysogeny broth » gelosé couramment appelé milieu LB (Conda, Espagne). C'est un milieu de pH 7 adapté à la culture d'*E. coli*.

Les boîtes de Pétri sont préparées avec 15 ml de milieu. La suspension bactérienne a été préparée en prélevant dans un premier temps 200 µl d'*E. coli* de souche BL21 avec une pipette à piston et en les diluant dans 2 ml de milieu LB liquide. La suspension résultante a été incubée pendant deux heures

dans un agitateur incubateur à 37°C tournant à 240 tours par minutes. Après incubation, la densité bactérienne est ajustée à $4 \cdot 10^5$ cellules/ml à l'aide d'une solution de NaCl à 9g/l. Le lit bactérien est préparé comme pour *B. atrophaeus*. 7 billes sont ensuite déposées au centre des boîtes de Pétri, formant un hexagone plein, en appuyant légèrement pour que les billes adhèrent à la gélose. Les boîtes sont incubées à 37°C pendant 19h. Pour chaque matériau, deux boîtes de Pétri sontensemencées.

Tests de zone d'inhibition avec A. versicolor

Le dernier test de zone d'inhibition est réalisé avec *Aspergillus versicolor*, un champignon filamenteux, comme microorganisme de test. Le milieu choisi pour ces essais est un milieu dextrosé à la pomme de terre (PDA, Conda) dont le pH est de 5,6 (il est cependant possible d'acidifier ce milieu par ajout d'acide lactique). C'est un milieu adapté à la culture de champignons et de levures et en particulier adapté à la croissance d'*A. versicolor* [Sharma et Pandey, 2010].

Les boîtes de Pétri de diamètre égal à 90 mm contiennent 25 ml de milieu.

En parallèle de la préparation des boîtes, sous une autre hotte à flux laminaire, la suspension microbienne d'*A. versicolor* est préparée. Pour cela, une suspension de densité optique à 600 nm de 1,71 de souche DSM 1943 d'*A. versicolor* est utilisée. 300 µl de cette suspension mère sont prélevés et sont dilués, sous hotte à flux laminaire, dans 60 ml d'eau bipermutée stérile.

Comme pour les autres tests, 5 ml de suspension sont déposés sur chaque boîte de Pétri nécessaire à l'essai. Après 3 minutes, le surnageant est évacué et les billes sont posées sur les boîtes, à raison de 7 billes par boîte. Les boîtes sont refermées, retournées (en veillant à ce que les billes restent bien contre la gélose) et sont incubées pendant 48h à 30°C.

Lecture des résultats

Une fois les boîtes de Pétri incubées, elles sont photographiées en utilisant le Scan 1200 d'Intersciences. Sur une impression format A4 de ces photographies, 6 rayons d'inhibition sont mesurés (tous les 30°) permettant la détermination du rayon d'inhibition moyen.

II.4.2 Tests en conditions dynamiques : unité pilote développée au C2MA

Afin de tester les capacités germicides des matériaux développés au sein du laboratoire dans des conditions proches de celles d'utilisation, une unité pilote a été conçue et réalisée. Le but de cette unité pilote est de représenter un espace fermé avec un système de renouvellement et de traitement d'air. Ce pilote est composé de quatre éléments principaux : l'espace modèle qui symbolise une pièce, le système de circulation de l'air à débit contrôlé, les porte-échantillons qui constituent le système de traitement de l'air et le compteur de particules. Un schéma général de l'installation est présenté en Figure 40.

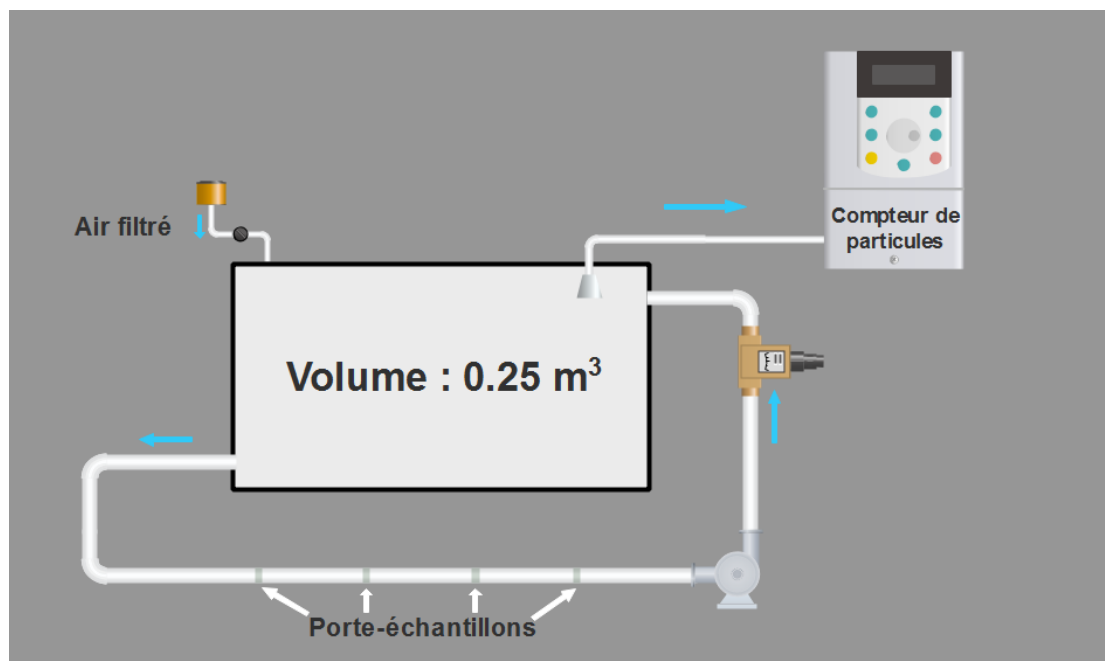


Figure 40 : Schéma de l'unité pilote de test de propriétés germicides développée au sein du C2MA

L'espace modèle

L'espace représentant la pièce à traiter est un pavé d'un mètre de long, 0,5 m de large et 0,5 m de hauteur, atteignant un volume de 250 l. Ce pavé est fait en polyméthylméthacrylate (PMMA) de 4 mm d'épaisseur. Deux ouvertures, une sur chaque côté, permettent la connexion avec le système de traitement et de renouvellement d'air. Sur le haut du pavé se trouvent deux éléments. D'abord un tuyau souple se finissant à l'intérieur de l'espace par une sonde isocinétique permet le raccord avec le compteur de particules. Ensuite, un tuyau de 20 mm de diamètre en PVC assorti d'une vanne et d'un filtre 0,5 micron permet de créer une arrivée d'air pour compenser l'air prélevé par le compteur de particules.

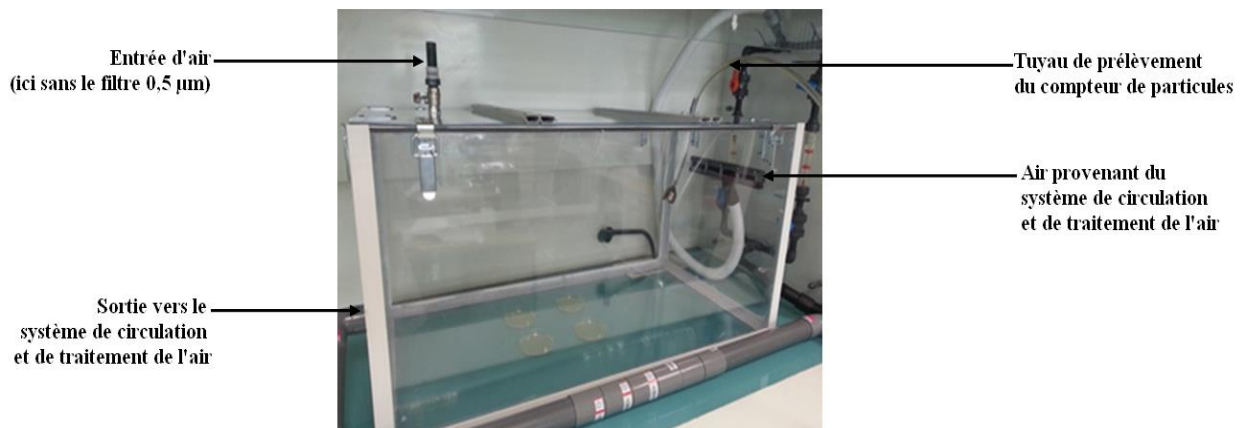


Figure 41 : Photo légendée de l'espace modèle de l'unité pilote

Système de circulation d'air

Pour créer une circulation d'air, une pompe à air à moteur synchrone Einhell TH-VC 1930 a été installée en dehors de l'espace modèle. Cette pompe est raccordée à l'espace modèle par des tuyaux souples et des tubes en PVC de diamètre externe 50 mm. Pour moduler le débit d'air fourni par la pompe, cette dernière est branchée sur un alternostat. Pour contrôler le débit obtenu, quatre débitmètres à flotteur Trogamid® munis de vannes en entrée et en sortie (pour limiter le volume mort) ont été installés en parallèle (voir Figure 42) pour pouvoir mesurer des débits allant de 0,045 à 6 m³/h. Les débitmètres se raccordant sur un diamètre de 25 mm, une installation en PVC 25 mm a été réalisée.



Figure 42 : Débitmètres à flotteur permettant de mesurer le débit d'air circulant dans l'unité pilote

Système de traitement d'air

L'unité de traitement d'air est contenue dans un tube en PVC de diamètre interne 45 mm d'un mètre de long fait de 5 tubes de 20 cm reliés par des manchons à butée femelle-femelle. Pour y intégrer les matériaux développés, qui sont des billes de 2,5 mm de diamètre, des porte-échantillons sont nécessaires et ont donc été réalisés.

Chaque porte-échantillon est fait d'un cylindre creux de PVC de diamètre interne 45 mm et de 12 mm de hauteur avec un treillis en fibre de verre pour base. Le porte-échantillon ouvert est rempli avec environ 500 billes. Le cylindre est refermé par une nouvelle couche de treillis en fibre de verre.

Une photo des porte-échantillons est présentée en Figure 43.

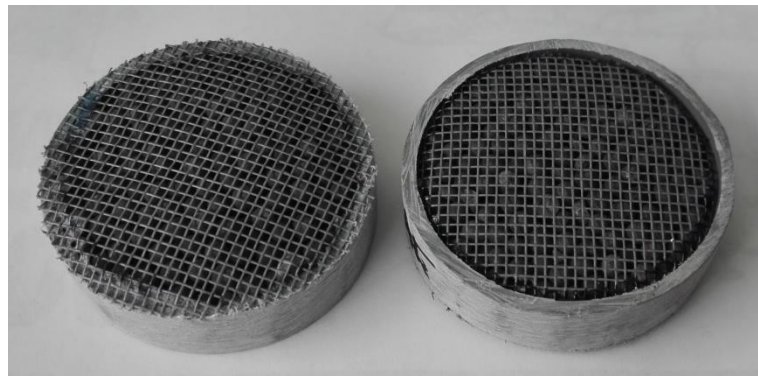


Figure 43 : Porte-échantillons, sommet (à droite) et base (à gauche), pour l'unité pilote développée au C2MA

Les porte-échantillons sont ensuite insérés dans le système de tubes en PVC qui constitue le squelette de l'unité de traitement de l'air. Pour chaque expérience, quatre porte-échantillons sont utilisés, placés à 20 cm les uns des autres, comme illustré en Figure 44.



Figure 44 : Schéma montrant le placement des porte-échantillons dans l'unité de traitement d'air

Un système de réduction de section de l'unité de traitement d'air afin d'augmenter la vitesse linéaire de l'air à travers les matériaux étudiés sans modifier le débit a également été créé. Ce dernier utilise des tubes PVC de 25 mm de diamètre externe et 19 mm de diamètre intérieur ainsi que des bagues en bois.

Compteur de particules

Pour mesurer la concentration en microorganismes et son évolution au sein du pilote, le compteur de particules Biotrak 9510-BD de TSI® est utilisé. Ce compteur dénombre dans un échantillon d'air le nombre de particules dont le diamètre est compris entre 0,5 et 25 micromètres et détermine la viabilité des particules entre 1 et 25 μm . C'est une méthode en temps réel qui ne nécessite pas de culture sur boîtes. De plus le compteur évalue la taille des particules et les répartit dans six intervalles de valeur : 0,5- 0,7 μm ; 0,7-1 μm ; 1-3 μm ; 3-5 μm ; 5-10 μm et 10-25 μm (pour les particules viables, les deux premiers ne sont pas disponibles). Le prélèvement s'effectue avec un débit de 28,3 l/min.

Le décompte du nombre total de particules est effectué par diffraction laser. Via des diodes laser, l'échantillon est éclairé. Les particules diffractent une partie de cette lumière, créant des franges de diffraction. Les franges de diffraction sont dépendantes de la taille de la particule. En analysant l'angle et l'intensité lumineuse de ces motifs, il est possible d'estimer la taille des particules. Le Biotrak 9510-BD utilise pour cette analyse des diodes laser à 660 nm [TSI Incorporated, 2014] et a une précision de 50 % pour les particules de 0.5 μm et de 100% pour les particules de diamètre supérieur à 0,75 μm , suivant la norme ISO 21501-4 [ISO 21501-4, 2007].

Pour la détection de la viabilité des particules, le Biotrak 9510-BD utilise de la fluorescence induite par laser. Le principe de la fluorescence induite par laser est d'exciter une molécule fluorochrome grâce à un laser à une longueur d'onde donnée. Cette molécule, puisqu'elle est fluorochrome, va alors émettre à son tour un rayonnement à une autre longueur d'onde, rayonnement capté par un détecteur. Dans le cas de l'évaluation de la viabilité des particules, c'est la NADH et la riboflavine qui sont les molécules fluorochromes et l'analyse est effectuée en utilisant deux rangées (perpendiculaires l'une à l'autre) de diodes lasers à 405 nm. En effet, comme illustré par la Figure 45, cette longueur d'onde correspond à la fin du pic d'absorption de la NADH et au maximum d'intensité pour l'excitation de la riboflavine. Ces deux molécules sont connues comme étant liées à la viabilité des particules [Laflamme et al, 2005 ; Buschke et al, 2012].

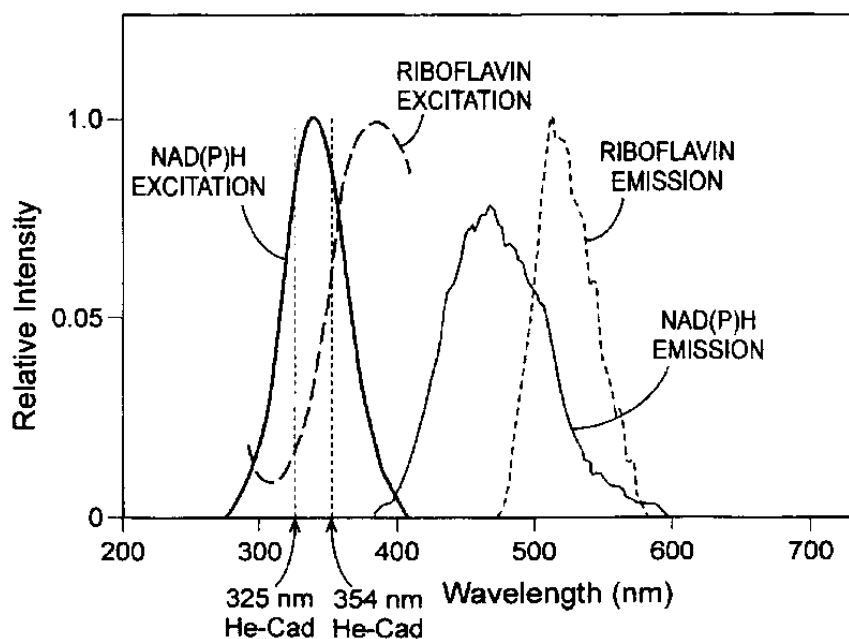


Figure 45 : Spectres d'excitation et d'émission de la NADH et de la riboflavine, d'après [Yeh-Wah Ho, 2001]

Protocoles de test

Pour évaluer les capacités germicides des matériaux synthétisés, ces derniers ont été testés en appliquant six vitesses linéaires d'air différentes. Cela correspond à trois débits différents puisque, comme dit précédemment, un système de réduction de la section a été mis en place pour augmenter la vitesse linéaire de l'air passant à travers les matériaux sans modifier le débit. Le Tableau 17 donne les débits et les vitesses linéaires testées dans cette étude en m/s :

Tableau 17: vitesses linéaires appliquées (m/s) dans le cadre des tests

Débit (m ³ /h)	Diamètre interne des tubes de PVC (mm)	
	19	45
1,0 – 1,25	1,0-1,2	0,2
2,0-2,5	2-2,2	0,4
4,0-4,25	3,9-4,2	0,7

Deux protocoles de test ont été développés et optimisés pour évaluer les capacités germicides des matériaux synthétisés. Le premier protocole, d'une durée de 2 heures et 30 secondes, est utilisé pour les tests avec une section de 45 mm, soit des vitesses entre 0,2 et 0,7 m/s. Le second, d'une durée de 41 minutes est utilisé pour les tests avec une section de 19 mm, ce qui correspond à des vitesses comprises entre 1 et 4,2 m/s.

Avant chaque début de test, l'unité pilote est ouverte de sorte que l'air ambiant puisse y rentrer. Pour être pertinent, un test doit se faire avec une concentration initiale en particules viables située entre 6000 et 18000 particules viables par mètre cube. S'il est impossible d'atteindre ces valeurs en ouvrant simplement l'unité pilote, un aspirateur sans filtre est utilisé dans la pièce dans laquelle se trouve le pilote pendant 30 secondes afin d'aérosoliser des microorganismes ayant sédimenté.

Le premier protocole est donc utilisé pour les tests avec une section de 45 mm. Pour ces tests, le Biotrak 9510-BD prélève 13 échantillons au total avec une pause de 9 minutes et 30 secondes entre deux échantillons. Chaque échantillonnage dure 30 secondes, ce qui représente un volume d'analyse de 14,3 l. L'essai dure 2 heures et 30 secondes.

Le second protocole est utilisé avec la section réduite à 19 mm de diamètre. Lors de ces tests, le Biotrak 9510-BD effectue des prélèvements de 30 secondes et des pauses de 4 minutes et 30 secondes entre deux prélèvements. 10 échantillons sont prélevés, ce qui porte la durée du test à 41 minutes.

Au cours des essais, la température et l'humidité relative sont mesurées régulièrement. Les tests ont tous été effectués avec une température comprise entre 19 et 27°C et une humidité relative comprise entre 25 et 70 %. Les essais ont été répétés trois fois pour chacune des conditions testées et ont été autant que possible randomisés.

Analyse des résultats

Le Biotrak 9510-BD fournit ses résultats d'analyse sous forme de fichier .xml en donnant les concentrations de particules/m³ et particules viables/m³ mesurées.

L'évolution de la concentration de particules totales (de 0,5 microns ou plus) par mètre cube est utilisée comme un indicateur de la présence ou de l'absence de perturbations pendant l'expérience. En effet, il a été observé que le nombre de particules total évolue suivant une décroissance exponentielle avec plateau. Si un pic est observé au lieu de cette décroissance, cela peut indiquer une contamination de l'unité pilote par de l'air extérieur et alors l'expérience est considérée comme faussée et non utilisée. Un exemple de « bonne » et de « mauvaise » courbe d'évolution des particules totales est montré en Figure 46. Les deux courbes ont été obtenues en appliquant les mêmes conditions expérimentales.

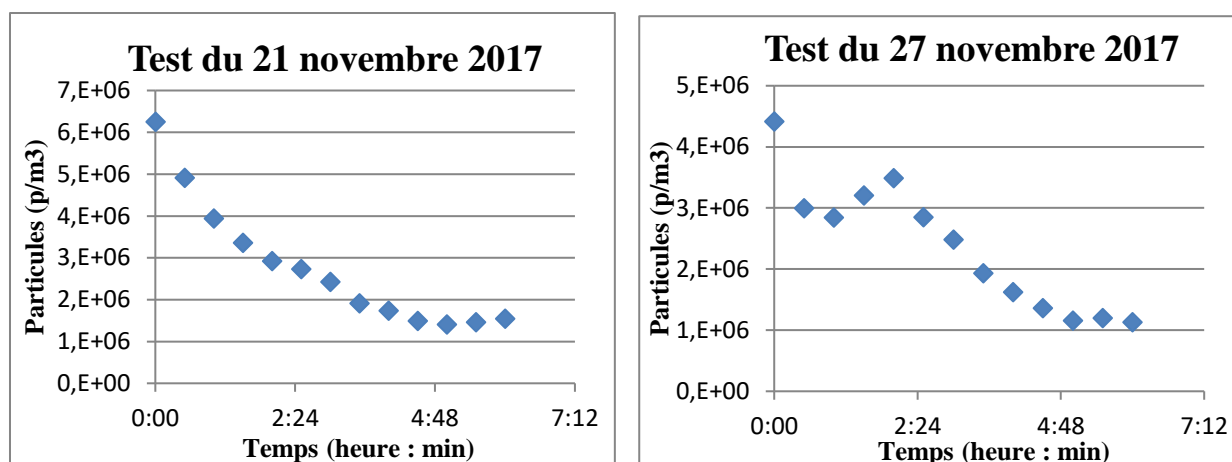


Figure 46 : Courbes d'évolution du nombre de particules totales > 0,5 μm lors d'essais à vide, avec une vitesse linéaire de 0,2 m/s

Si la courbe d'évolution du nombre de particules supérieures ou égales à 0,5 micromètres est conforme, les résultats de l'évolution du nombre de particules viables d'un diamètre supérieur ou égal à 1 micromètre sont traités. Pour cela, les résultats sont normalisés en considérant que le premier prélèvement correspond à 100% des microorganismes présents initialement et en regardant l'évolution par-rapport à cette population initiale. Cette normalisation permet la comparaison d'essais n'ayant pas le même nombre de microorganismes au départ.

De plus, l'imprécision de la mesure a été évaluée par répétition de dix prélèvements dans une pièce fermée avec une pause de 15 secondes entre 2 mesures. La mesure de la dispersion couplée au nombre minimum de particules lors des essais permet d'évaluer l'erreur de mesure sur les courbes normalisées

II.4.3 Tests en conditions dynamiques en système ouvert

Dans le cadre du projet Horizon 2020 NANOGUARD2AR, des membres du Donetsk Institute of Physics and Engineering (DIPE) ont développé une unité de test avec un matériau à base d'oxyde de zinc ZnO et un système d'éclairage UV également développés par leurs soins. Cette unité de test a été envoyée à la société Ar Diagnostic, un partenaire industriel du projet basé à Faro (Portugal) qui possède un biocollecteur par impaction solide ainsi que des équipements de microbiologie et d'évaluation de la qualité de l'air permettant l'étude des propriétés germicides du système.

L'unité de test a été utilisée de deux manières au sein des travaux discutés dans ce manuscrit. D'abord l'unité a été testée telle quelle avec le système ZnO/activation par UV développé par le DIPE.

Ce système de traitement est un système photocatalytique. Puis la partie de l'unité de test contenant les diodes et la poudre d'oxyde de zinc a été retirée et ont alors été testées les billes non modifiées de γ -alumine, les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en utilisant des porte-échantillons adaptés. Dans les deux cas, les paramètres mesurés et les outils d'analyse sont les mêmes.

Chaque essai pour des paramètres donnés dure 30 minutes et est répété quelques jours après pour confirmer les résultats obtenus. Entre deux essais avec des paramètres différents, une pause de 10 minutes est effectuée pour permettre d'atteindre l'état stationnaire propre aux nouveaux paramètres d'essai.

Présentation de l'unité de tests

L'unité de test est un système ouvert principalement composé d'un ventilateur relié à un alternostat et d'un pavé creux en métal d'un mètre de long et de 0,25 m de large et de haut (Figure 47). Une mesure de la température est réalisée en entrée de l'unité et en son milieu. Des mesures de la concentration de différents gaz, de la vitesse d'air et de l'humidité sont effectuées au centre de l'unité de test.



Figure 47 : Photo de l'unité de test développée par le DIPE et hébergée par Ar Diagnostic

Pour le test de la poudre d'oxyde de zinc développée par le DIPE, l'unité de test comporte un système labyrinthique avec des diodes électroluminescentes UV (longueur d'onde non communiquée) aux parois recouvertes de poudre active. Un schéma simplifié de l'installation est présenté en Figure 48. Les diodes électroluminescentes sont reliées à un modulateur de tension. Des tests sont réalisés avec les diodes éteintes et avec les diodes allumées à différentes tensions : 14,1V, 15V, 16V et 17V. La mesure de l'évolution des composés chimiques de l'air est faite dans la zone labyrinthique tandis que la mesure des particules totales est effectuée en entrée et en sortie de l'unité de traitement.

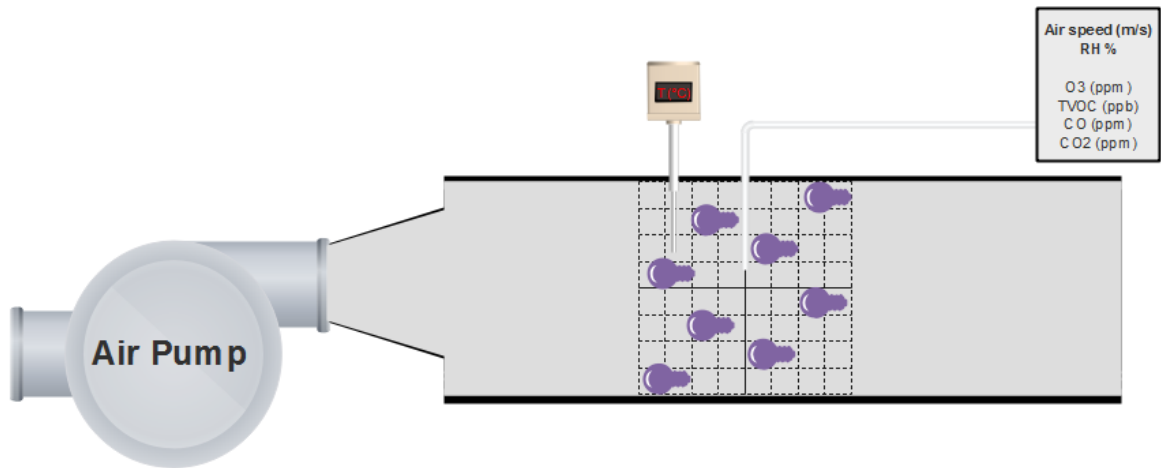


Figure 48 : Schéma de l'unité de test dans le cadre des essais sur la poudre d'oxyde de zinc

Les tests avec les billes ont été réalisés en enlevant le système labyrinthe comprenant matériau et diodes électroluminescentes. Des porte-échantillons en mousse polyuréthane expansée, treillis en fibres de verre, agrafes métalliques et velcro sont utilisés pour accueillir les billes. Deux porte-échantillons, placés perpendiculairement l'un à l'autre et éloignés de 25 cm sont utilisés pour les essais. Une photo des porte-échantillons ainsi qu'un schéma du dispositif se trouvent en Figure 49.

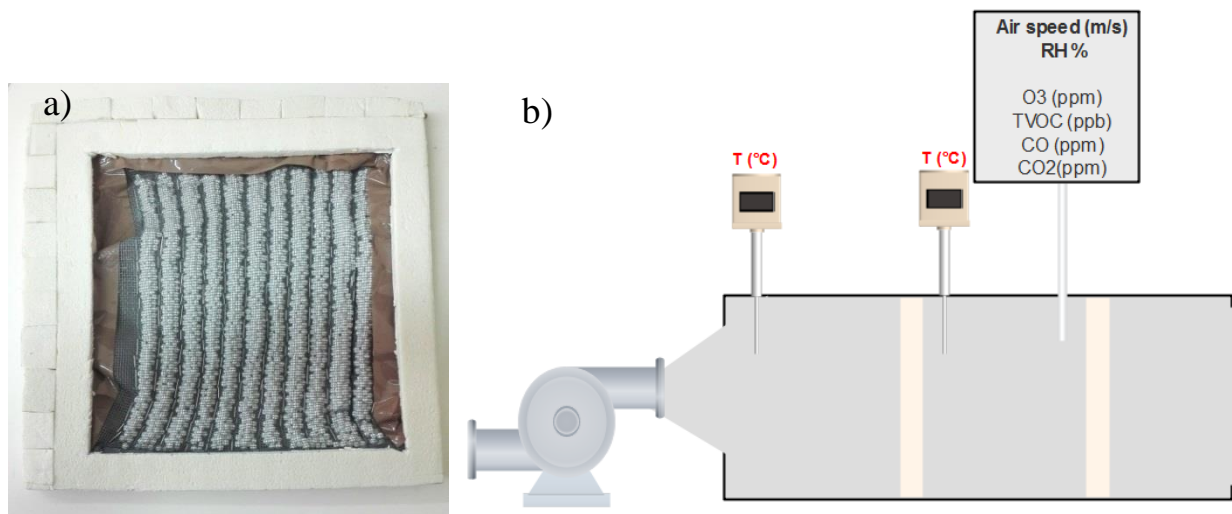


Figure 49 : a) porte-échantillons et b) schéma de l'unité de test dans le cadre des essais sur billes.
Les bandes beiges représentent les deux porte-échantillons utilisés pour chaque test

Pour mesurer l'impact de la vitesse sur l'efficacité de traitement de l'unité, des tests sont réalisés en appliquant trois vitesses différentes : une vitesse faible [0,2-0,4 m/s], une vitesse modérée [0,7-0,9 m/s] et la plus haute vitesse possible avec l'équipement [1,3-1,6 m/s].

Mesures de la qualité physico-chimique de l'air

Pour contrôler les variations de la composition de l'air, un analyseur GrayWolf IQ-610 mesure en continu les concentrations en composés organiques volatiles (COV), en ozone O₃, en dioxyde de carbone CO₂, en monoxyde de carbone CO et en eau (humidité relative).

De plus un compteur de particules HANDHELD 3016 (Lighthouse) mesurant les particules de 0,3 micromètres à 10 µm est utilisé en entrée puis en sortie de l'unité de test afin de vérifier qu'il n'y a pas de relargage de matériaux lors du fonctionnement de l'unité de traitement. Les résultats sont traités en calculant l'évolution de la concentration particulaire entre l'entrée et la sortie de l'unité.

Mesure de l'efficacité germicide par impacteur d'air

L'impacteur d'air Air Ideal 3p de Biomérieux est utilisé pour prélever de l'air en entrée et en sortie de l'unité de test. Cette machine impacte de l'air sur une boîte de Pétri, boîte de Pétri qui est ensuite incubée et dont la population est dénombrée. Le principe de l'impacteur d'air est détaillé en [I.3.2](#).

Deux milieux de culture sont utilisés, le milieu gélosé trypticase soja (TSA) et le milieu gélosé à l'extrait de malt (MEA). Le premier milieu favorise la croissance des bactéries aéroportées. Le second est plus propice au développement des champignons filamenteux.

Le milieu gélosé à l'extrait de malt (MEA) est un milieu de pH 5,4 créé pour la culture de champignons filamenteux. Le milieu MEA est mis à l'autoclave pour être stérilisé via un programme de 15 minutes à 121°C.

Le volume de prélèvement du biocollecteur est de 250 l (durée du prélèvement : environ 2 minutes et 30 secondes) et pour chaque série de mesures, une grille d'échantillonnage préalablement stérilisée est utilisée. Pour un paramètre d'étude et un milieu de culture, deux prélèvements sont effectués en entrée et deux également en sortie. Les boîtes de Pétri impactées sont ensuite incubées 48 h à 37°C dans le cas du milieu TSA et 72 h à 25°C pour les boîtes de milieu MEA.

Le décompte du nombre d'UFC est effectué manuellement. Deux décomptes sont faits pour chaque boîte :

- à 24 h et à 48 h d'incubation pour le milieu TSA
- à 48 h et à 72 h d'incubation pour le milieu MEA

II.4.4 Tests en conditions dynamiques avec rideau d'air

Au sein du projet Horizon 2020 NANOGUARD2AR, le laboratoire national d'ingénierie civil du Portugal (LNEC, Lisbonne) a développé et testé un rideau d'air avec un système de ventilation à pression positive pour la séparation virtuelle d'espaces. Comme le but du projet est d'intégrer à ce rideau d'air des matériaux permettant le traitement chimique et microbiologique de l'air, des tests ont été réalisés en combinant des matériaux développés au sein du C2MA avec un rideau d'air du LNEC. Les essais ont été menés sur le campus du LNEC, à Lisbonne.

Présentation de l'unité de test

L'unité de test est composée d'une pièce de 4,23 m de long et de large et de 3m de haut, pour un volume total de 53,7 m³. Cette pièce contient une ouverture de 2,15m de haut et 0,8 m de large permettant d'entrer et de sortir de la pièce. Au sein de cette pièce, au-dessus de l'ouverture se trouve un rideau d'air. Un anémomètre est placé en aval du rideau d'air. En amont du rideau d'air se trouve un tuyau liant le rideau d'air à l'unité de traitement. L'unité de traitement contient 1 litre de billes (γ -Al₂O₃ ou ZnO/ γ -Al₂O₃ selon les essais) dans un panier percé assimilable à un cylindre de diamètre interne 110 mm. Un tuyau relié à une turbine alimente l'unité de traitement en air contaminé. Un schéma simplifié de la zone de test vue du dessus est présentée en Figure 50.

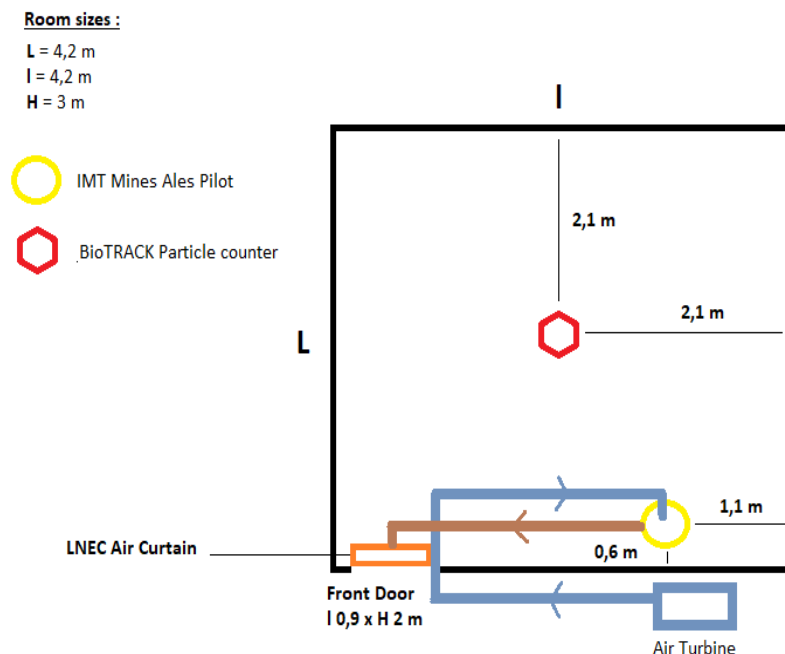


Figure 50 : Schéma en vue du dessus de l'unité de test du LNEC

La turbine permettant l'alimentation en air contaminé lors des tests est exposée en Figure 51.



Figure 51: Turbine d'alimentation en air contaminé

Le Biotrak 9510-BD est utilisé pour suivre en temps réel l'évolution du nombre de microorganismes dans la pièce. Il est placé au centre de la pièce et la sonde de prélèvement est fixée, via un trépied, à 1,5 m du sol. Les concentrations en bioaérosols étant trop importantes pour les seuils de décompte du Biotrak, un diluteur au centième est intercalé entre le Biotrak et la sonde de prélèvement pour diluer l'air échantillonné.

Déroulé des tests

Un test commence systématiquement par un prélèvement en dehors de la pièce pour évaluer la contamination de l'air qui va ensuite y être envoyé. Ce prélèvement, par le Biotrak 9510-BD, dure 2 minutes et a un volume de 56,6 litres. Il est effectué avec le diluteur.

Après le prélèvement préliminaire, le Biotrak est déplacé à l'intérieur de la pièce, la turbine est démarrée pour obtenir un débit de 36 m³/h qui correspond à une vitesse linéaire d'air d'1 m/s au contact des billes. Ensuite, le protocole d'échantillonnage suivant est lancé : le Biotrak effectue 7 prélèvements avec une pause de 8 minutes entre chaque prélèvement. Le prélèvement dure 2 minutes et correspond à un volume de 56,6 l. Ces prélèvements sont également réalisés en utilisant le diluteur. Ce protocole dure donc une heure.

Chapitre II : Objectifs de recherche et méthodes expérimentales

A la fin du protocole d'échantillonnage, la turbine est arrêtée et le Biotrak est utilisé pour faire à nouveau un prélèvement avec diluteur à l'extérieur de la pièce.

En parallèle de ce suivi microbiologique, un suivi de l'humidité et de la température est réalisé. Les essais ont été effectués avec une température variant entre 23 et 31°C et avec une humidité relative entre 33 et 53%.

Chaque matériau a été testé deux fois et des essais à vide ont également été réalisés et répétés trois fois.

Références

- Addamo, Maurizio, Vincenzo Augugliaro, Agatino Di Paola, Elisa García-López, Vittorio Loddo, Giuseppe Marci et Leonardo Palmisano. « Photocatalytic thin films of TiO₂ formed by a sol-gel process using titanium tetraisopropoxide as the precursor ». *Thin Solid Films* 516, n° 12 (30 avril 2008): 3802-7. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.06.139>.
- Albiter, Elim, Miguel A. Valenzuela, Salvador Alfaro, Guadalupe Valverde-Aguilar et Fabián M. Martínez-Pallares. « Photocatalytic deposition of Ag nanoparticles on TiO₂: Metal precursor effect on the structural and photoactivity properties ». *Journal of Saudi Chemical Society, Special Issue: Nanomaterials as Photocatalysts*, 19, n° 5 (1^{er} septembre 2015): 563-73. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2015.05.009>.
- Arnould, Olivier et François Hild. « On the measurement by EDX of diffusion profiles of Ni/Cu assemblies ». *arXiv:0712.3636 [physics]*, 21 décembre 2007. <http://arxiv.org/abs/0712.3636>.
- Buschke, David G., Jayne M. Squirrell, Jimmy J. Fong, Kevin W. Eliceiri et Brenda M. Ogle. « Cell Death, Non-Invasively Assessed by Intrinsic Fluorescence Intensity of NADH, Is a Predictive Indicator of Functional Differentiation of Embryonic Stem Cells ». *Biology of the Cell* 104, n° 6 (juin 2012): 352-64. <https://doi.org/10.1111/boc.201100091>.
- Caruso, Rachel A., Jan H. Schattka et Andreas Greiner. « Titanium Dioxide Tubes from Sol-Gel Coating of Electrospun Polymer Fibers ». *Advanced Materials*, 1^{er} octobre 2001. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200110\)13:20<1577::AID-ADMA1577>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200110)13:20<1577::AID-ADMA1577>3.0.CO;2-S).
- Cordero, Rafael López, Francisco-Javier Gil Llambías, José María Palacios, José Luis García Fierro et Antonio López Agudo. « Surface changes of alumina induced by phosphoric acid impregnation ». *Applied Catalysis* 56, n° 1 (1^{er} janvier 1989): 197-206. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80169-4](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80169-4).
- Eklund, Per, Madanagurusamy Sridharan, Gurvinder Singh et Jørgen Bøttiger. « Thermal Stability and Phase Transformations of γ -/Amorphous-Al₂O₃ Thin Films ». *Plasma Processes and Polymers* 6, n° S1 (2009): S907-11. <https://doi.org/10.1002/ppap.200932301>.

Fu, Jiangang, Zhangxing He, Hui Wang, Wei Liang et Chao Guo. « Preparation of chemical manganese dioxide from manganese sulfate ». *Mining Science and Technology (China)* 20, n° 6 (1^{er} novembre 2010): 877-81. [https://doi.org/10.1016/S1674-5264\(09\)60299-4](https://doi.org/10.1016/S1674-5264(09)60299-4).

Guzmán-Velderrain, Vanessa, Yudith Ortega López, Jesús Salinas Gutiérrez, Alejandro López Ortiz et Virginia H. Collins-Martínez. « TiO₂ Films Synthesis over Polypropylene by Sol-Gel Assisted with Hydrothermal Treatment for the Photocatalytic Propane Degradation ». *Green and Sustainable Chemistry* 2014 (26 juin 2014). <https://doi.org/10.4236/gsc.2014.43017>.

Hada, Hiroshi, Yoshiro Yonezawa, Akio Yoshida et Atsuhiko Kurakake. « Photoreduction of silver ion in aqueous and alcoholic solutions ». *The Journal of Physical Chemistry* 80, n° 25 (1^{er} décembre 1976): 2728-31. <https://doi.org/10.1021/j100566a003>.

ISO 21501-4. « Determination of particle size distribution -- Single particle light interaction methods - - Part 4: Light scattering airborne particle counter for clean spaces », 2007. <https://www.iso.org/standard/40274.html>.

Krokidis, Xénophon, Pascal Raybaud, Anne-Elisabeth Gobichon, Bernadette Rebours, Patrick Euzen et Hervé Toulhoat. « Theoretical Study of the Dehydration Process of Boehmite to γ -Alumina ». *The Journal of Physical Chemistry B* 105, n° 22 (1^{er} juin 2001): 5121-30. <https://doi.org/10.1021/jp0038310>.

Laflamme, Christian, Daniel Verreault, Sophie Lavigne, Luc Trudel, Jim Ho et Caroline Duchaine. « Autofluorescence as a Viability Marker for Detection of Bacterial Spores ». *Frontiers in Bioscience: A Journal and Virtual Library* 10 (1^{er} mai 2005): 1647-53.

Paglia, Gianluca, Craig E. Buckley, Andrew L. Rohl, Brett A. Hunter, Robert D. Hart, John V. Hanna et Lindsay T. Byrne. « Tetragonal structure model for boehmite-derived gamma-alumina ». *Physical Review B* 68, n° 14 (27 octobre 2003): 144110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.144110>.

Pakharukova, Vera P., Dmitriy A. Yatsenko, Evgeny Yu. Gerasimov, Anton S. Shalygin, Oleg N. Martyanov et Sergey V. Tsybulya. « Coherent 3D nanostructure of γ -Al₂O₃: Simulation of whole X-ray powder diffraction pattern ». *Journal of Solid State Chemistry* 246 (février 2017): 284-92. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.11.032>.

Salles, Nicolas. Etude des différents polymorphes de l'alumine et des phases transitoires apparaissant lors des premiers stades d'oxydation de l'aluminium : simulation à l'échelle atomique par un modèle à charges variables en liaisons fortes. Université de Bourgogne, 2014. <http://www.theses.fr/2014DIJOS034>.

Sharma, Girish et Radha Pandey. « Influence of culture media on growth, colony character and sporulation of fungi isolated from decaying vegetable wastes ». *Journal of Yeast and Fungal Research* 1 (1^{er} novembre 2010): 157-64.

Trueba, Monica et Stefano Trasatti. « γ -Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects ». *European Journal of Inorganic Chemistry* 2005 (1^{er} novembre 2005): 3393-3403. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500348>.

TSI Incorporated. « TSI BioTrak® Real-Time Viable Particle Counter Sample and Collection Efficiency ; Application Note CC-104 ». MN, USA, 2014.

Vayssieres, Lionel, Karin Keis, Sten-Eric Lindquist et Anders Hagfeldt. « Purpose-Built Anisotropic Metal Oxide Material: 3D Highly Oriented Microrod Array of ZnO ». *The Journal of Physical Chemistry B* 105, n° 17 (1^{er} mai 2001): 3350-52. <https://doi.org/10.1021/jp010026s>.

Yew-Wah Ho, Jim. Fluorescent biological particle detection system, issued 2001. <http://www.google.com/patents/US5701012>.



Chapitre III : Propriétés physico-chimiques et potentiel germicide des matériaux développés

III.1 Caractéristiques physico-chimiques	115
III.1.1 Billes non modifiées de gamma-alumine	115
III.1.2 Composite intermédiaire $\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	118
III.1.3 Composite à surface oxydante $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	120
III.1.4 Composite à surface mécaniquement abrasive $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	124
III.1.5 Composite $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	127
III.1.6 Composite intermédiaire $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	130
III.1.7 Composite $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	132
III.1.8 Matériau à base d'oxyde de zinc (DIPE)	134
III.2 Potentiel antimicrobien des matériaux en conditions statiques	137
III.2.1 Tests de zone d'inhibition contre E. coli	137
III.2.2 Tests de zone d'inhibition contre B. atrophaeus	139
III.2.3 Tests de zone d'inhibition contre A. versicolor	141
III.3 Tests en conditions dynamiques : unité pilote développée au sein du C2MA	143
III.3.1 Influence de la vitesse linéaire de l'air sur la sédimentation	143
III.3.2 Influence de la présence d'un matériau dans le circuit	144
III.3.3 Comportement des matériaux avec une vitesse linéaire d'air de 0,2 m/s	145
III.3.4 Comportement des matériaux avec une vitesse linéaire d'air de 0,4 m/s	147
III.3.5 Comportement des matériaux avec une vitesse linéaire d'air de 0,7 m/s	150
III.3.6 Comportement des matériaux avec une vitesse linéaire d'air de 1 m/s	152
III.3.7 Comportement des matériaux avec une vitesse linéaire d'air de 2 m/s	153
III.3.8 Comportement des matériaux avec une vitesse linéaire d'air de 4 m/s	154
III.3.9 Synthèse de l'évaluation du potentiel anti microbien des matériaux	155
Conclusion	156
Références	158

Chapitre III : Propriétés physico-chimiques et potentiel germicide des matériaux développés

Ce chapitre présente les résultats des analyses physico-chimiques menées sur les matériaux impliqués dans ces travaux. Les méthodes employées pour ces analyses ont été décrites dans le chapitre précédent. Dans ce chapitre se trouvent également les résultats des tests de potentiel germicide menés à l'échelle du laboratoire. Ces tests sont les tests de zone d'inhibition et les tests en conditions dynamiques avec l'unité pilote développée au sein du C2MA. Ces premiers tests doivent permettre une première appréciation des capacités antimicrobiennes des matériaux développés ainsi que d'éventuelles différences entre les tests en conditions statiques avec une suspension microbienne et ceux en conditions dynamiques avec de l'air ambiant comme source de microorganismes.

III.1 Caractéristiques physico-chimiques

III.1.1 Billes non modifiées de gamma-alumine

Afin d'évaluer l'impact des modifications apportées par nos différents protocoles, il est pertinent dans un premier temps de caractériser le matériau qui nous sert de base de travail afin de vérifier les informations fournies par le fabricant. Pour ce faire, les billes ont été caractérisées d'abord par diffraction des rayons X (DRX), par analyse au Microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) avec imagerie des électrons rétrodiffusés (MEBE-BSE) et analyse élémentaire dispersive en énergie (EDS) ainsi que par mesure de la surface spécifique et de la porosité avec une machine dédiée comme expliqué en [II.3.1](#) et [II.3.3](#).

L'analyse par diffraction des rayons X a confirmé que l'alumine présente était de la γ -alumine (Figure 52). Les pics de diffraction correspondent en effet au spectre de la γ -alumine, et les absences de pics également. En particulier, l'absence de pics entre 20 et 30° pour 2θ et entre 50 et 60° pour 2θ tend à indiquer qu'il n'y a pas d'autre forme cristalline d'alumine présente et que les billes sont entièrement composées de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

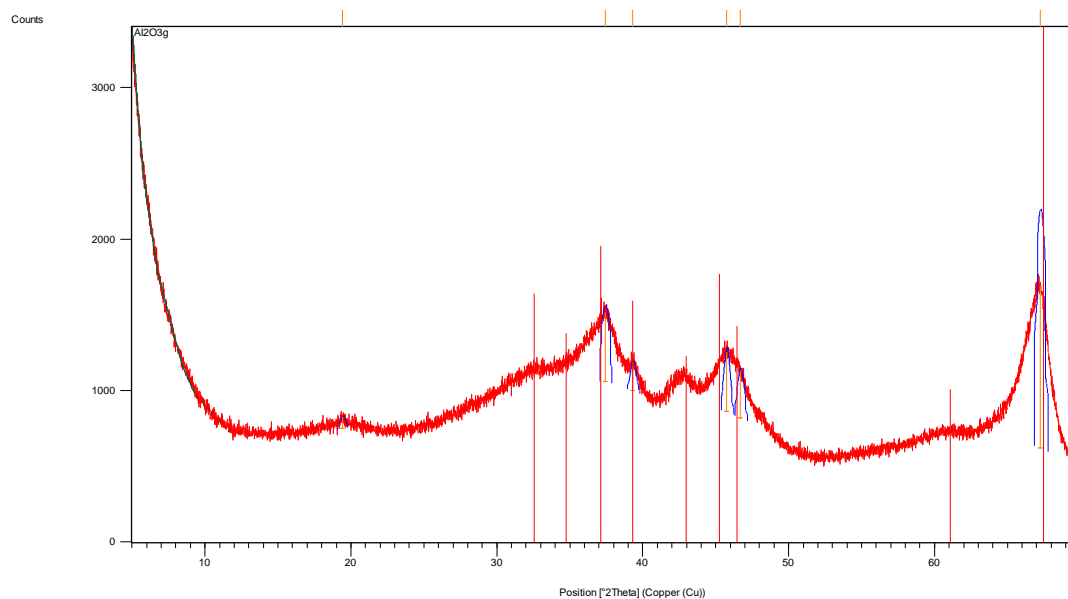


Figure 52 : Résultat d'analyse par DRX des billes non modifiées de γ - Al_2O_3

Les images obtenues par MEBE-BSE sont exposées en Figure 53. La surface semble être un agrégat de poudre avec une forte distribution de taille et de forme. Ainsi, des globules nanométriques cohabitent avec des pavés plus anguleux de quelques micromètres de côté. Le tout forme une surface microscopiquement peu homogène et sans structure caractéristique.

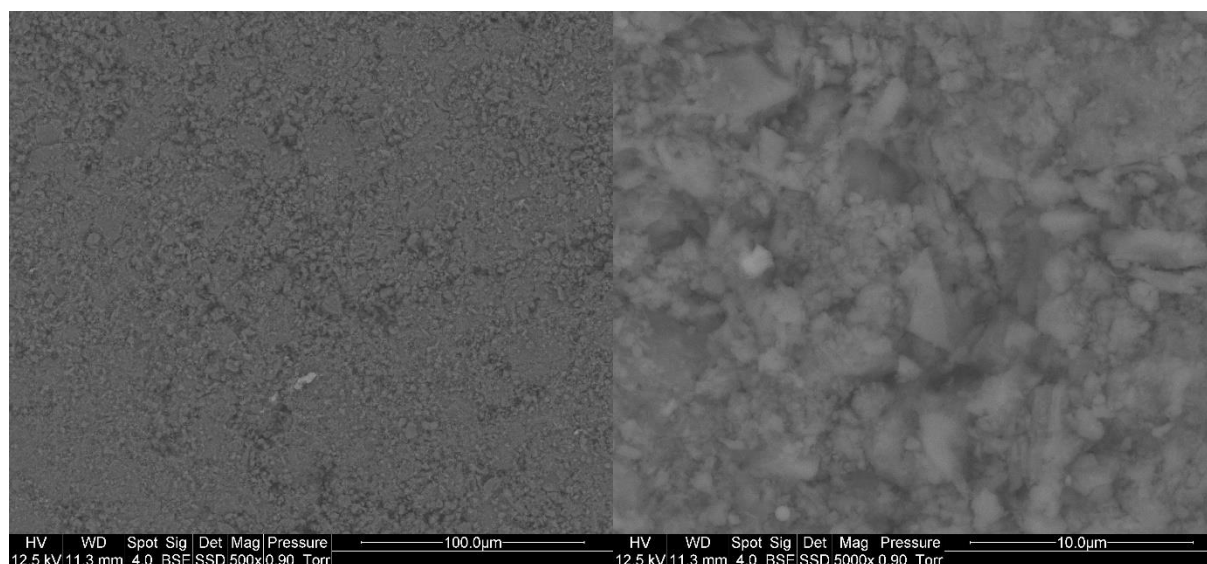


Figure 53 : Analyse MEBE-BSE des billes non modifiées γ - Al_2O_3

La composition des billes a été vérifiée par analyse EDS et l'alumine Al_2O_3 correspond aux données obtenues. Il n'y a *a priori* pas d'autres composés dans ces billes.

La surface spécifique obtenue par application du modèle d'adsorption de Brunauer, Emmet et Teller (BET) est de $230 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les courbes d'isothermes d'adsorption et de désorption sont présentées en Figure 54.

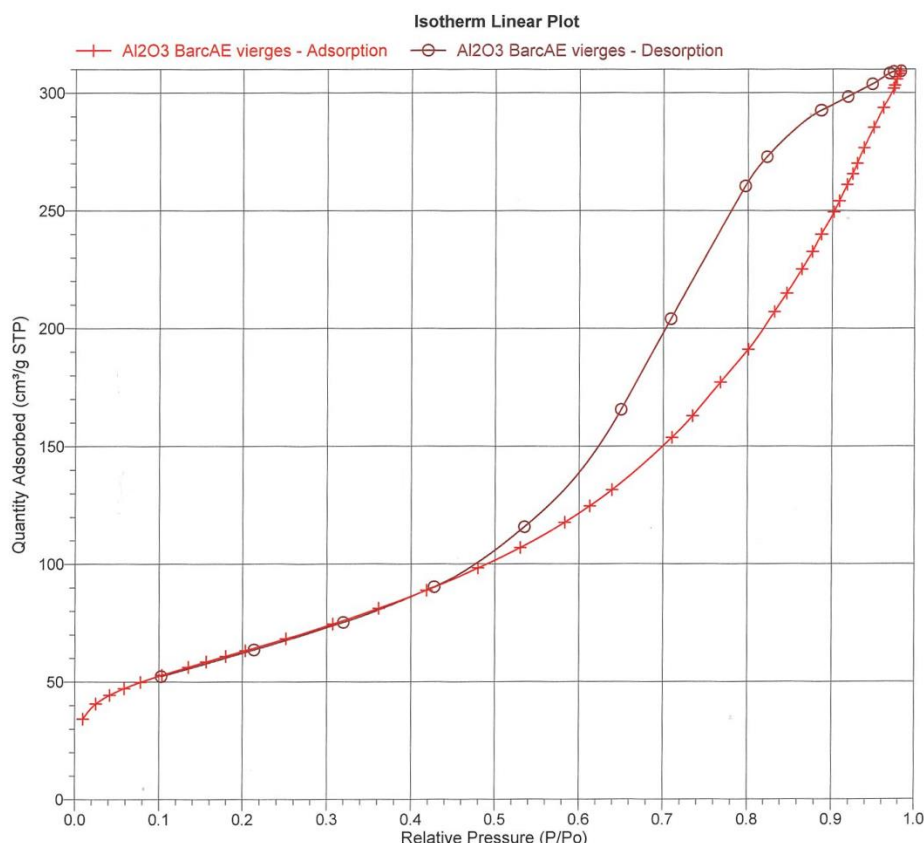


Figure 54 : Isothermes d'adsorption et de désorption des billes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Selon le rapport technique de l'IUPAC qui catégorise les courbes d'adsorption/désorption [Thommes et al., 2015], les courbes obtenues avec les billes non modifiées de gamma-alumine correspondent à une physisorption de type IV(a) attribuable à un matériau mésoporeux. Cette courbe présente un phénomène d'hystérésis c'est-à-dire que les courbes d'adsorption et de désorption ne se superposent pas. Ici l'hystérésis correspond à la catégorie H2 de la classification IUPAC [Pandey et al., 2014] qui est corrélée à des matériaux au sein desquels les effets de réseaux sont importants. Observée dans des silices mésoporeuses ordonnées, cette courbe est cohérente avec la mésoporosité constatée plus haut.

III.1.2 Composite intermédiaire $\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Pour préparer les composites $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, une première étape est nécessaire. Cette dernière, détaillée en [II.2.1](#), mène à un composite $\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dont la surface a été analysée par MEBE-BSE, analyse dispersive en énergie et par BET-BJH.

La surface de ces billes est plutôt homogène (Figure 55) et la surface des billes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ semble avoir été recouverte uniformément d'un manteau de phosphate d'aluminium qui aplatit le relief précédemment présent. De plus des fissures non visibles à l'œil nu apparaissent sur les clichés. Ces fissures ont été mesurées, elles ont une longueur allant jusqu'à 1 millimètre et une largeur maximale de 10 μm .

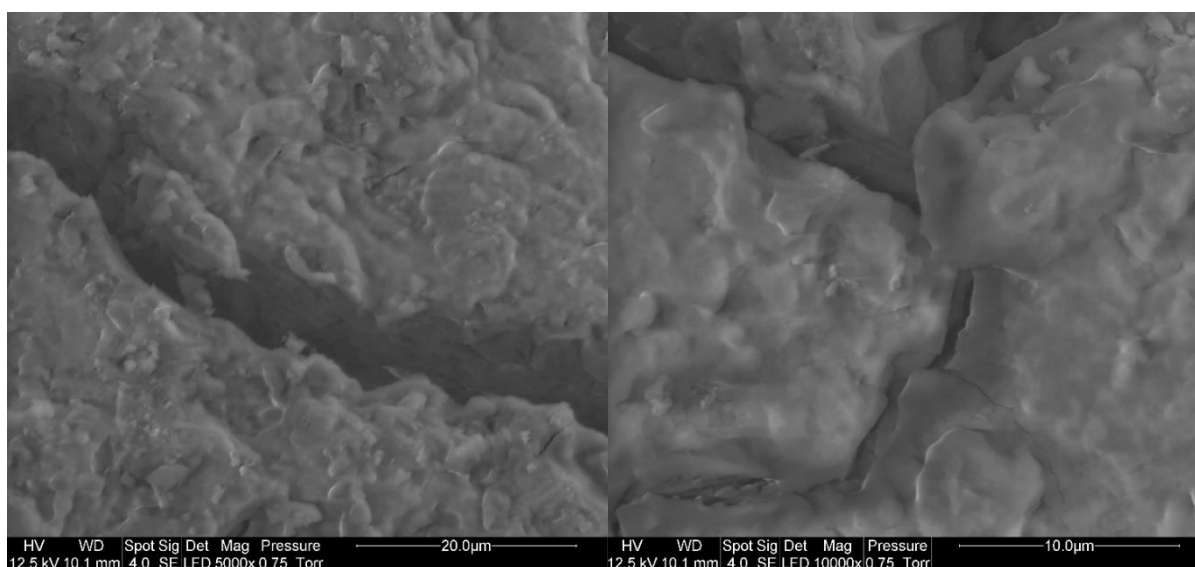


Figure 55 : Images MEBE de la surface d'une bille d' $\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Le spectre obtenu par analyse dispersive en énergie (EDS) est exposé en Figure 56. Le spectre confirme la présence de phosphore. Sur le volume analysé, l'analyse indique 40,4% massique de phosphate d'aluminium AlPO_4 . Cette valeur est obtenue en attribuant tout le phosphore analysé au phosphate d'aluminium et en utilisant la masse molaire de ce dernier pour mesurer le pourcentage massique moléculaire.

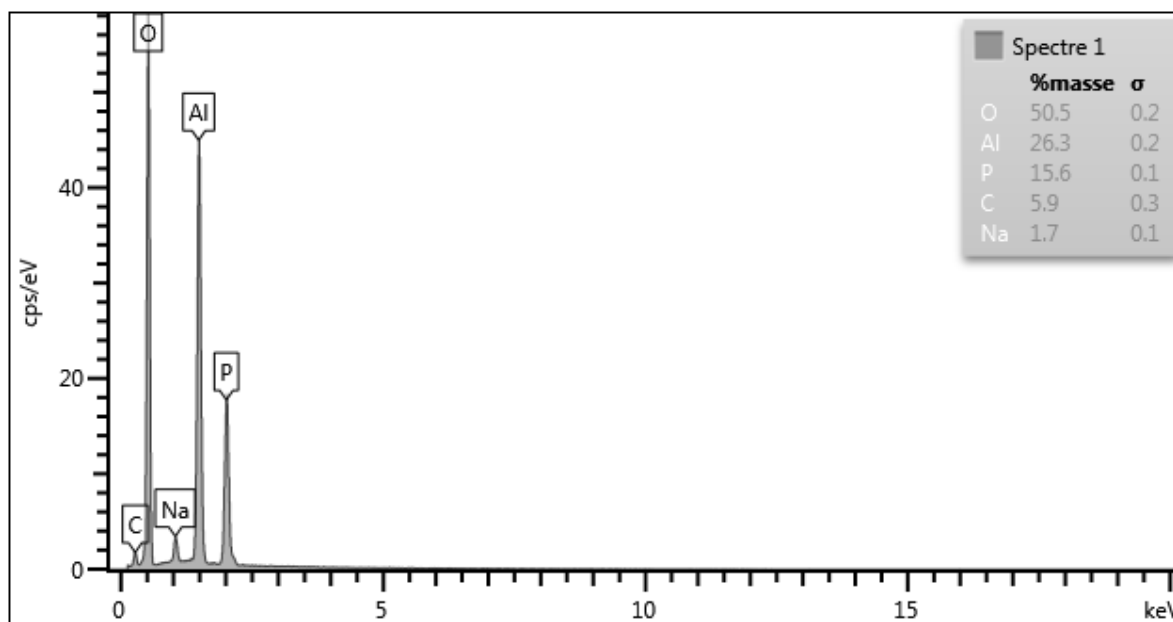


Figure 56 : Spectre EDS des billes d'AlPO₄/γ-Al₂O₃

Les courbes d'isotherme d'adsorption et de désorption du composite intermédiaire AlPO₄/γ-Al₂O₃ sont semblables à celles obtenues pour les billes non modifiées de γ-alumine présentées en Figure 54. Cependant la surface spécifique et le volume des pores sont deux fois moins élevés qu'avec le matériau non modifié et la taille des pores est quant à elle plus importante. Le Tableau 18 donne les valeurs d'intérêt concernant la surface et les pores des billes AlPO₄/γ-Al₂O₃ par rapport aux billes γ-Al₂O₃. La distribution des pores est présentée plus loin, en [III.1.3](#).

Tableau 18 : Caractéristiques des billes γ-Al₂O₃ et AlPO₄/γ-Al₂O₃

	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (Å)
Billes γ-Al₂O₃	230	0,48	77
Billes AlPO₄/γ-Al₂O₃	101	0,25	88

Ces différences peuvent s'expliquer par un colmatage des plus petits pores, ce qui augmente la taille moyenne des pores tout en diminuant le volume et la surface spécifique. Cette réduction de la porosité est due, selon [\[Cordero et al, 1989\]](#), à la formation d'un dépôt qui obstrue une partie de la porosité interne.

III.1.3 Composite à surface oxydante $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Les images obtenues par MEBE-BSE des billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont montrées en Figure 57.

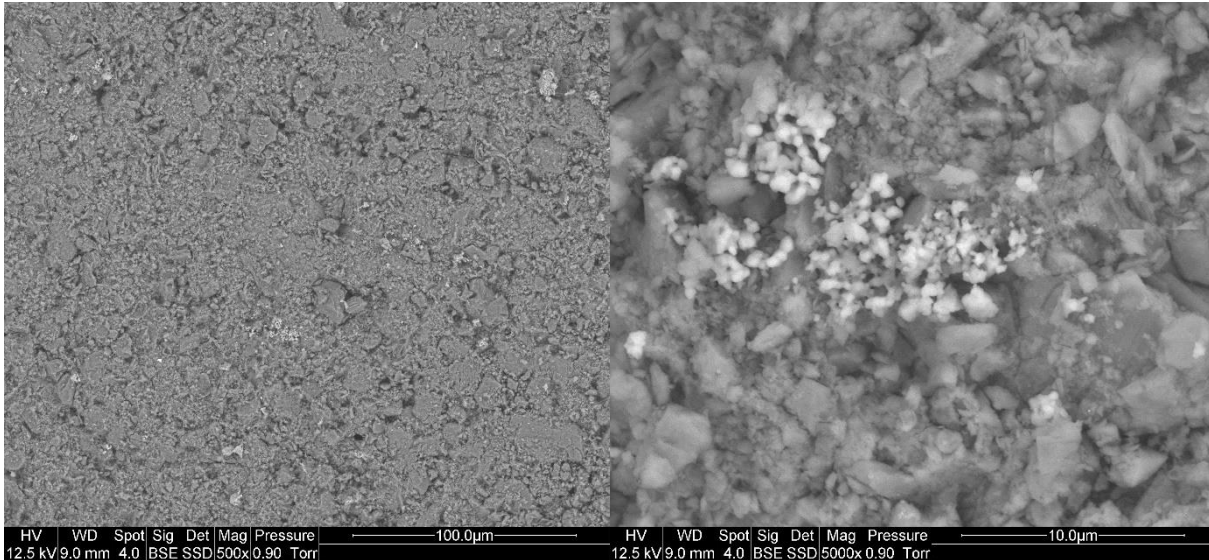


Figure 57 : Images MEBE-BSE des billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La surface de ces billes n'est pas homogène et des globules d'un micromètre ou moins de diamètre se détachent de l'ensemble. Ces globules ressortent particulièrement en détectant les électrons rétro-diffusés, ce qui indique une composition différente de la surface de γ -alumine. L'analyse élémentaire par EDS (Analyse Dispersive en Énergie), montrée en Figure 58, a confirmé la présence de manganèse dans ces globules. Le calcul conduit à un volume d'analyse composé en moyenne de 4,5 %m de MnO_2 , 32,3 %m d' AlPO_4 et 54,8 %m d' Al_2O_3 , ce qui laisse 8,4% non attribués. Du soufre est également présent en surface, probablement dû à l'utilisation de sulfate de manganèse MnSO_4 pour faire le dépôt de dioxyde de manganèse MnO_2 .

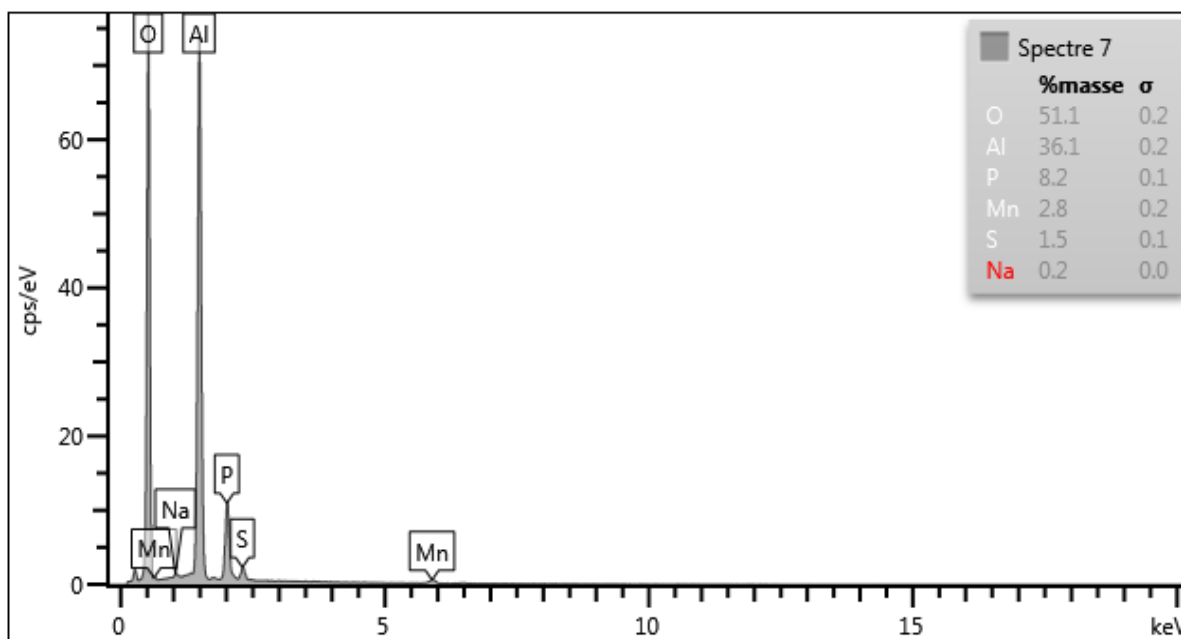


Figure 58 : Spectre EDS de la surface des billes $MnO_2/AlPO_4/\gamma-Al_2O_3$

Les courbes d'isotherme d'adsorption et de désorption de diazote N_2 à 77 K obtenues pour les billes $MnO_2/AlPO_4/\gamma-Al_2O_3$ sont présentées en Figure 59. Ces courbes présentent un phénomène d'hystérésis se rapprochant de la catégorie H3 tout en gardant des caractéristiques des hystérésis H2 [Thommes et al, 2015], qui correspondrait à des pores plus gros que ceux observés sur les billes non modifiées plus proches de la catégorie H2 avec présence de plus de macropores ($> 500 \text{ \AA}$).

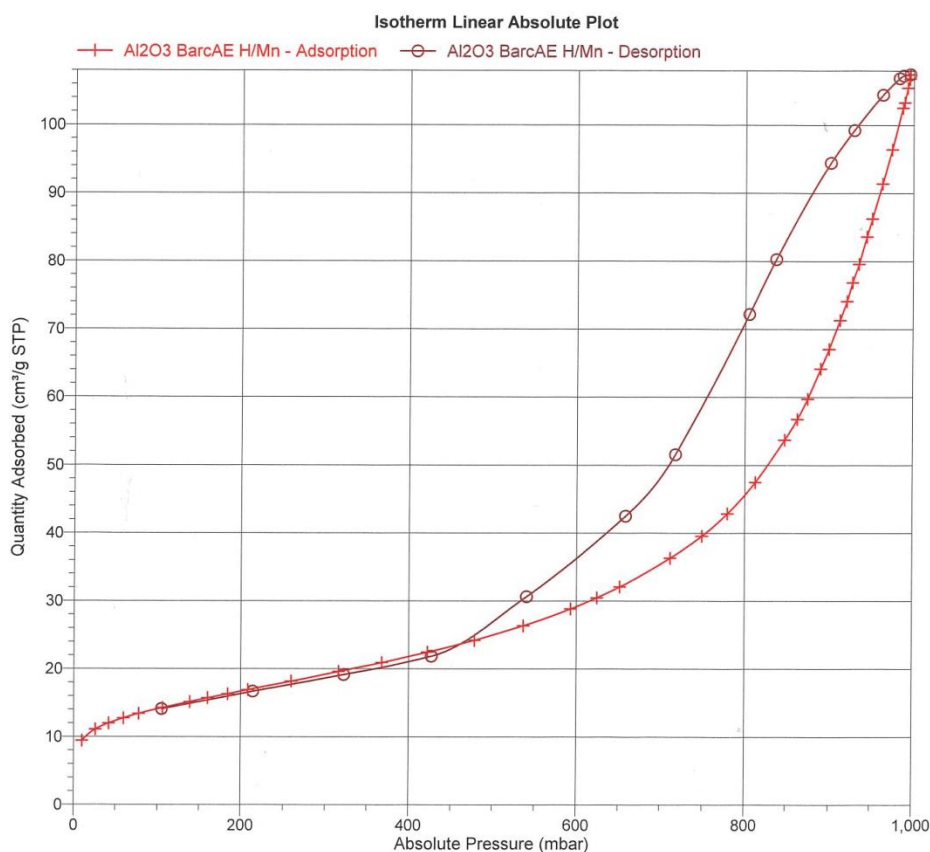


Figure 59 : Isothermes d'adsorption et de désorption des billes de $MnO_2/AlPO_4/\gamma-Al_2O_3$

Cette hypothèse de populations de pores plus volumineux que pour les billes non modifiées est confirmée par les données quantitatives sur la porosité des billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui sont répertoriées dans le Tableau 19. En effet, la taille des pores est bien en moyenne plus importante tandis que le volume et la surface spécifique sont plus faibles. Cela peut s'expliquer par un colmatage des pores de plus faible taille.

Tableau 19 : Caractéristiques des billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de ses précurseuses

Billes	Surface spécifique (m^2/g)	Volume des pores (cm^3/g)	Diamètre moyen des pores (Å)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	230	0,48	77
$\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	101	0,25	88
$\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	61	0,16	93

Pour mieux comprendre les changements induits dans le matériau, il est possible de regarder la répartition des pores (Tableau 20 et Figure 60). Les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont presque la moitié de leurs pores en volume au-dessus de 170 Å alors que pour les billes non modifiées et pour les billes intermédiaires $\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cela représente entre 25 et 30 % du volume total. En étudiant le Tableau 20, il est possible de noter que l'étape de dépôt de phosphate d'aluminium a diminué la fraction de pores de diamètre inférieur à 50 Å et a favorisé la fraction de pores ayant un diamètre compris entre 92 et 170 Å dont le volume total est plus important dans les billes $\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que dans les billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le dépôt de dioxyde de manganèse a quant à lui colmaté une fraction de ces pores. De plus les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont en pourcentage plus de pores au-delà de 400 Å , donc relativement plus de macropores ce qui explique la forme de la boucle d'hystérésis.

Tableau 20 : Répartition des volumes des pores dans les billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Diamètre des pores (Å)	Billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		Billes $\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$		Billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	
	Volume des pores (cm^3/g)	Pourcentage de volume	Volume des pores (cm^3/g)	Pourcentage de volume	Volume des pores (cm^3/g)	Pourcentage de volume
1130-400	0,041	9	0,033	8	0,028	17
400-170	0,101	21	0,073	17	0,051	31
170-92	0,115	24	0,236	56	0,043	26
92-50	0,130	27	0,050	12	0,026	16
50-26,5	0,080	17	0,025	6	0,013	8
<26,5	0,015	3	0,005	1	0,003	2
1130-0	0,482	100	0,421	100	0,164	100

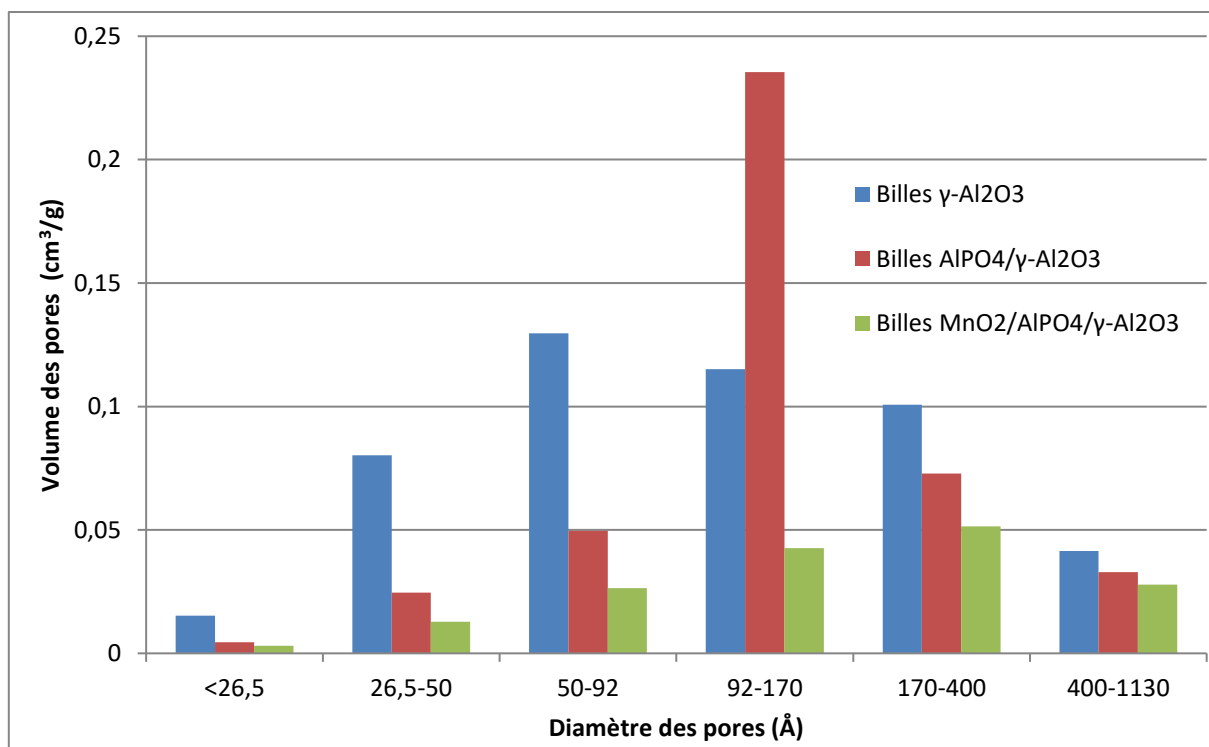


Figure 60 : Répartition du volume des pores des billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de ses précurseuses en fonction du diamètre des pores

III.1.4 Composite à surface mécaniquement abrasive ZnO/ γ -Al₂O₃

Comme dit en [II.3.1](#), les billes ZnO/ γ -Al₂O₃ ont été analysées par MEBE-BSE et analyse élémentaire EDS. De plus, la porosité du matériau a été caractérisée par BET Tristar II PLUS.

Le résultat de l'analyse par MEBE-BSE est montré en Figure 61. À un grossissement de x1000, la surface des billes de ZnO/ γ -Al₂O₃ apparaît comme totalement couverte et uniforme en couleur, ce qui est le signe d'un dépôt macroscopiquement homogène. En y regardant de plus près (grossissement x 5 000), une multitude de lames intriquées devient visible, rappelant des roses des sables. Cette structure très différente de celle des billes non modifiées de γ -Al₂O₃. En zoomant encore jusqu'à un grossissement de 25 000, les lames précédemment évoquées apparaissent clairement comme hexagonales. Ces lames hexagonales font entre 50 et 160 nm d'épaisseur et leurs côtés mesurent entre 0,7 et 1,5 μ m.

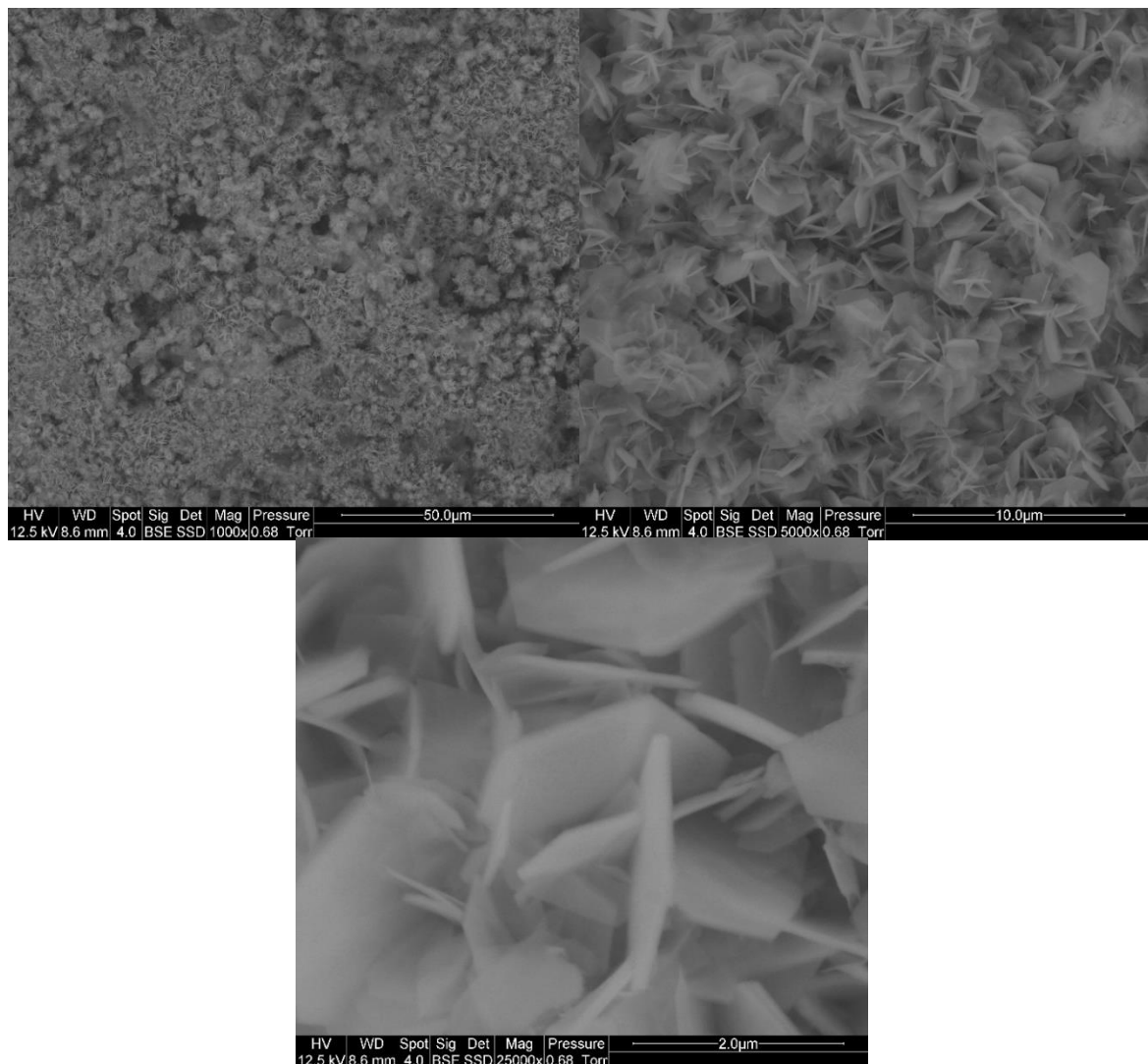


Figure 61 : Images MEBE-BSE des billes ZnO/ γ -Al₂O₃

Cette forme hexagonale des structures d'oxyde de zinc n'est pas particulièrement surprenante. En effet, l'oxyde de zinc cristallise dans un système hexagonal, dans une structure appelée wurtzite dont les paramètres de maille sont $a = 0.3296$ et $c = 0.52065$ nm (Figure 62). Dans ce cristal, chaque atome de zinc est au centre d'un tétraèdre formé de quatre atomes d'oxygènes. La réciproque est également vraie. Cette conformation est caractéristique des cristaux covalents d'hybridation sp^3 [Brochen, 2012]. Cependant, ce n'est pas un cristal covalent. La forte différence d'électronégativité entre le zinc (1,65) et l'oxygène (3,44) donne au cristal d'oxyde de zinc un caractère ionique. C'est donc un cristal qui se situe entre les configurations ionique et covalente. Par ailleurs l'absence de symétrie dans la maille (pas de symétrie centrale) est à l'origine de l'anisotropie des structures formées [Baruah et Dutta, 2009].

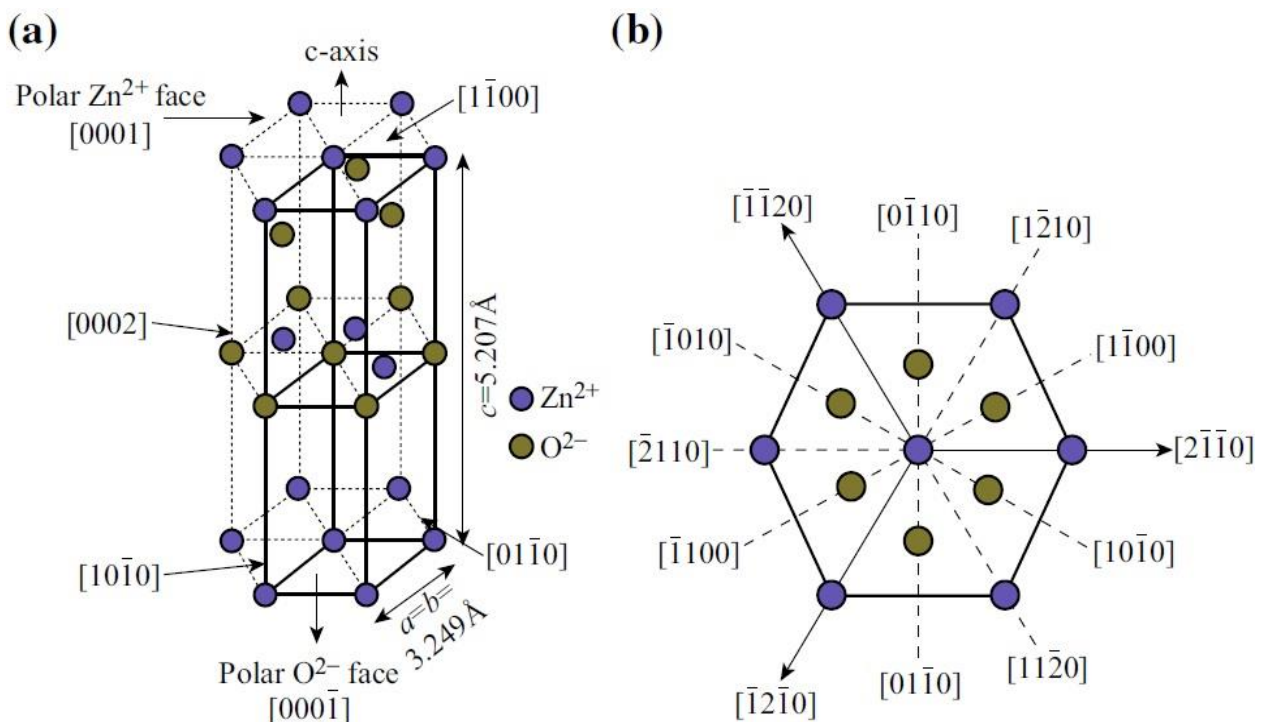


Figure 62 : a) Maille cristalline de l'oxyde de zinc et b) plans cristallins de l'oxyde de zinc, d'après [Kumar et al, 2015]

Les lamelles hexagonales obtenues ont deux faces bien plus importantes en surface que les autres. Ce sont les faces $[0001]$ et $[000-1]$ qui sont situées selon l'axe c . Comme exprimé précédemment, le cristal d'oxyde de zinc est partiellement ionique et cela s'exprime par une polarité des faces situées selon l'axe c . Par convention, la face $[0001]$ est considérée comme la face chargée positivement en Zn^{2+} et la face $[000-1]$ est celle chargée négativement en O^{2-} . Cette polarité est particulièrement stable malgré le fait qu'il n'est pas courant d'avoir de grandes faces exposées présentant une polarité stable [Mora-Fonz et al, 2017]. Ces faces étant particulièrement étendues sur les nanostructures formées, cela indique que la croissance s'est faite selon les faces latérales, soit $[-2 -$

1-10] (\pm [-2 1 -10], \pm [-12 -10], \pm [-1-120]) soit [0-110] (\pm [01-10], \pm [10-10], \pm [1-100]) [Baruah et Dutta, 2009].

La composition quantitative des billes ZnO/ γ -Al₂O₃ a été étudiée par analyse dispersive en énergie. Les résultats de cette analyse se trouvent en Figure 63. Selon cette analyse, le volume d'analyse est composé de 41,9 % massique de ZnO et de 46,3 % de γ -Al₂O₃. Du carbone est également présent en surface, probablement dû à l'utilisation de méthénamine C₆H₁₂N₄ lors de la synthèse de l'oxyde de zinc. Ces pourcentages ne sont pas représentatifs de la composition macroscopique des billes mais permettent de confirmer la présence d'un dépôt de zinc important en surface. Du carbone est également présent, probablement dû à l'usage de méthénamine C₆H₁₂N₄ dans la synthèse.

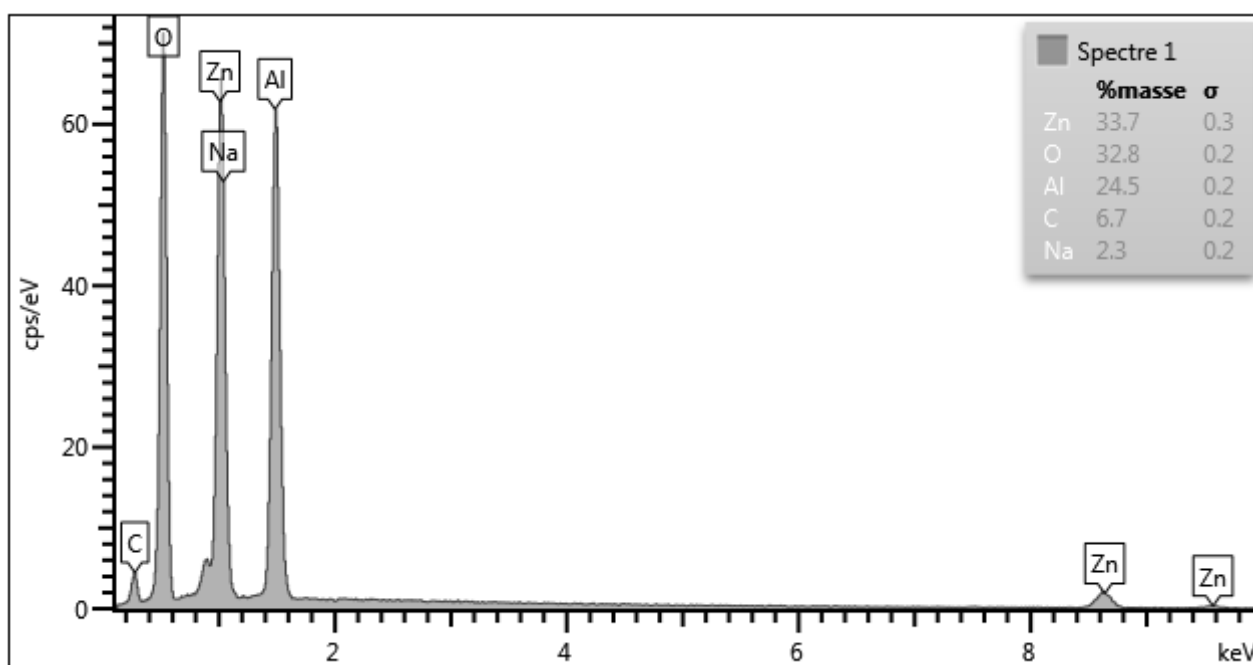


Figure 63 : Spectre EDS des billes ZnO/ γ -Al₂O₃

La surface spécifique des billes ZnO/ γ -Al₂O₃ est de 198 m²/g, ce qui est légèrement inférieur aux billes non modifiées de γ -Al₂O₃ qui ont une surface spécifique de 230 m²/g. Les courbes d'adsorption et de désorption des billes ZnO/ γ -Al₂O₃, exposées en Figure 64, sont assez semblables à celles des billes γ -Al₂O₃ mais le phénomène d'hystérésis y est moins prononcé.

Le volume total des pores est identique à celui des billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mais la répartition est un peu différente. En effet, les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ présentent moins de pores de taille inférieure à 50 Å (soit 5 nm) et plus de pores entre 92 et 170 Å de diamètre. Cela peut s'expliquer par un colmatage des plus petits pores lors de la calcination d'une part et la porosité du dépôt d'oxyde de zinc d'autre part. La diminution des plus petits pores explique la diminution de surface spécifique observée.

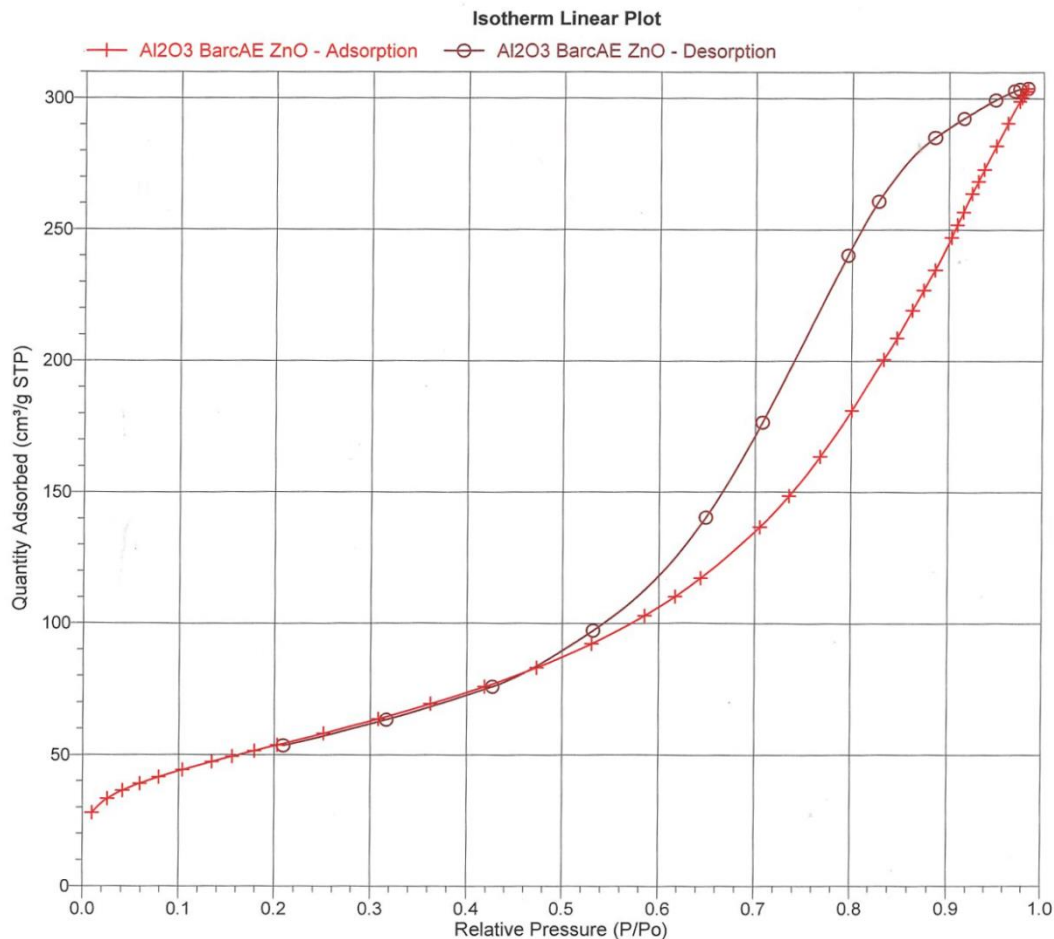


Figure 64 : Isothermes d'adsorption et de désorption des billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

III.1.5 Composite $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Les billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont été analysées après leur synthèse. Les clichés MEBE-BSE sont présentés en Figure 65. Comme il y a plusieurs dépôts distincts avec des atomes différents, il est ici particulièrement pertinent de s'intéresser aux clichés réalisés en détectant les électrons rétrodiffusés. La surface est hétérogène et des agrégats clairs dispersés ressortent de l'ensemble. Vus de près, ces

agrégats, qui sont attribuables au dépôt d'argent, semblent être des concrétions de nanocylindres (diamètre inférieur au micromètre). Des nanocylindres d'argent existent déjà, le plus souvent avec une base pentagonale [Goldys et Drozdowicz-Tomsia, 2011 ; Pietrobon et al, 2009], ce qui confortent l'hypothèse du dépôt d'argent.

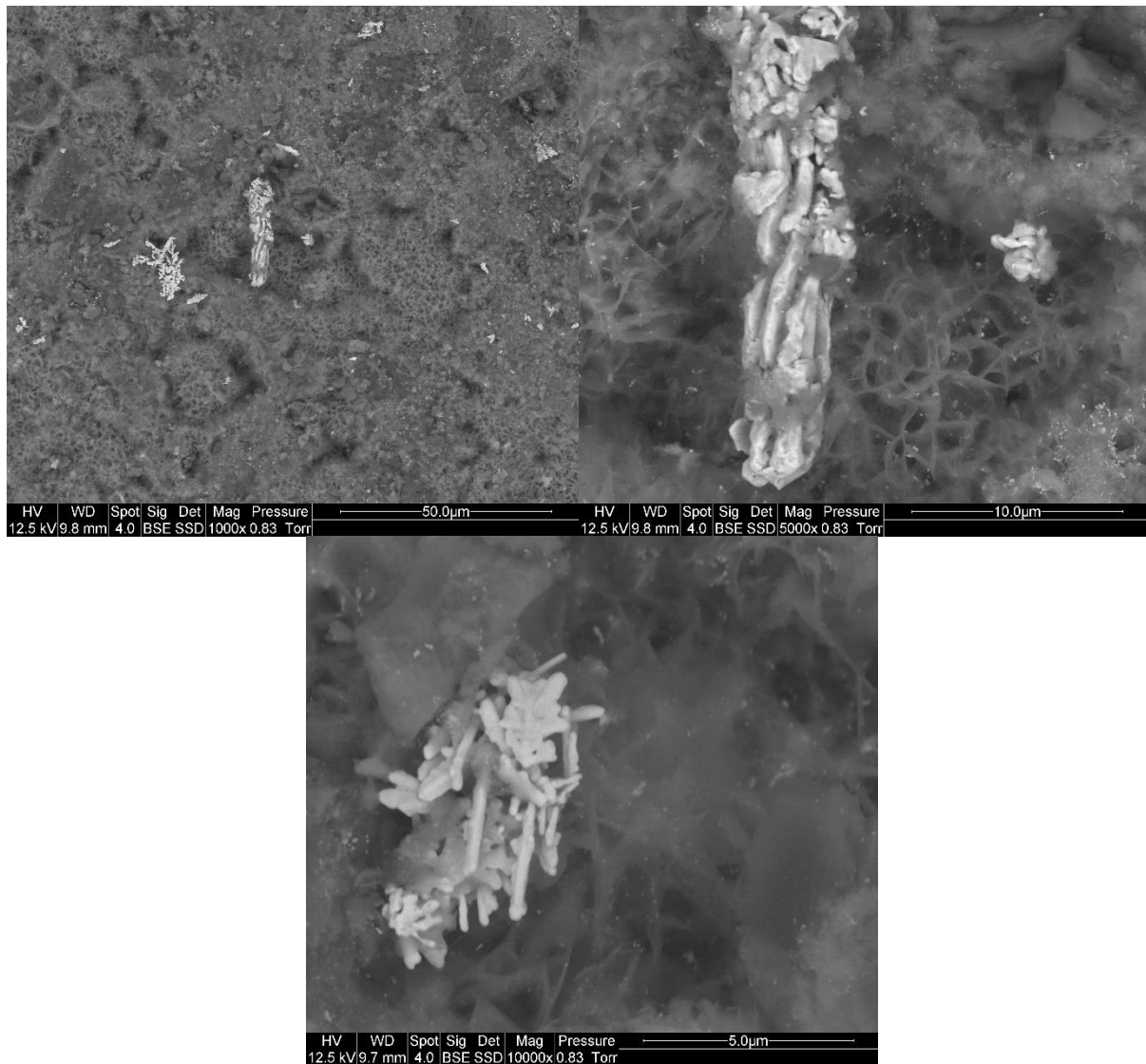


Figure 65 : Images MEBE-BSE des billes Ag/ZnO/γ-Al₂O₃

Pour vérifier la présence d'argent, une analyse dispersive en énergie EDS a été menée (Figure 66). Cette dernière a confirmé la présence d'argent et a estimé à 6,7% massique la teneur en argent dans le volume d'analyse (la teneur globale est donc probablement plus faible).

Le ratio surface sur volume du dépôt d'argent de la structure en agrégats semble assez faible. En effet, les tiges étant agglomérées les unes aux autres, la surface spécifique du dépôt est moins importante que si ces tiges étaient séparées. Cela implique que, étant donné que la réaction avec les

microorganismes ne peut se faire qu'à l'interface, tout l'argent déposé ne va pas être disponible pour réagir.

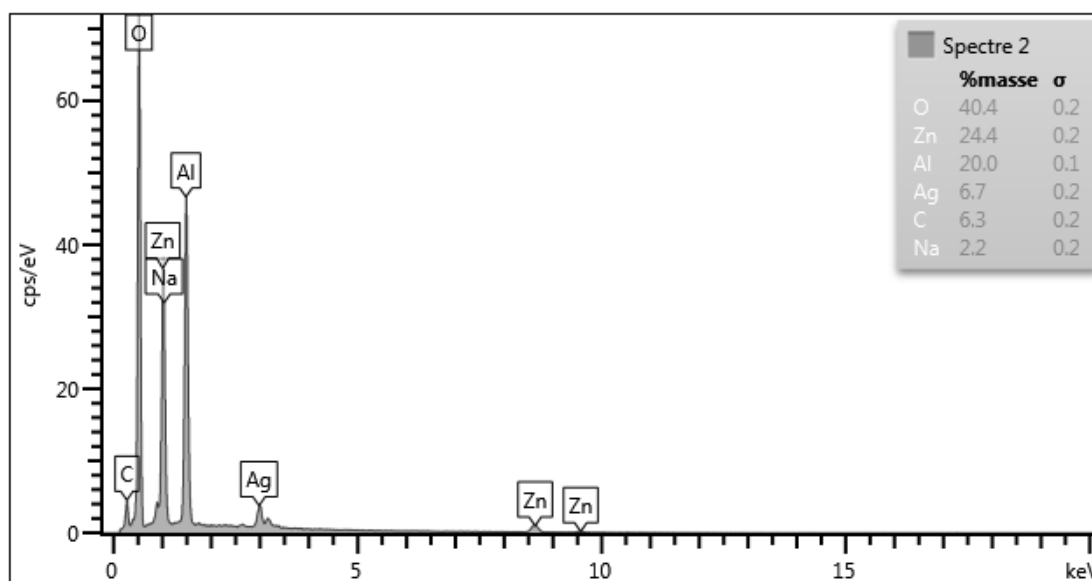


Figure 66 : Spectre EDS des billes Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃

La porosité du matériau a également été analysée. La surface spécifique et le volume des pores sont inférieurs à ceux des billes ZnO/ γ -Al₂O₃ tandis que la taille moyenne des pores est plus élevée. Le Tableau 21 résume les différences concernant ces trois paramètres entre les billes non modifiées, le composé intermédiaire ZnO/ γ -Al₂O₃ et les billes Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃.

Tableau 21 : Caractéristiques des billes Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃ et de ses précurseuses

	Surface spécifique (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)	Diamètre moyen des pores (Å)
Billes γ-Al₂O₃	230	0,48	77
Billes ZnO/γ-Al₂O₃	198	0,47	88
Billes Ag/ZnO/γ-Al₂O₃	183	0,46	92

Les courbes d'isothermes d'adsorption et de désorption par du diazote N₂ à 77K des billes Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃ sont semblables à celles des billes ZnO/ γ -Al₂O₃. La distribution des pores est également semblable, avec un peu moins de pores de diamètre inférieurs à 5 nm qui ont pu être colmatés lors du dépôt d'argent. En effet, ces pores représentent 0,062 cm³/g dans les billes ZnO/ γ -Al₂O₃ alors qu'elles représentent 0,052 cm³/g dans les billes Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃.

III.1.6 Composite intermédiaire $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Afin d'analyser l'impact de chaque dépôt, les billes $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont été analysées en tant qu'intermédiaire dans la formation des billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Les clichés en microscopie électronique à balayage environnemental en détection des électrons rétrodiffusés (MEBE-BSE) montrent un dépôt craquelé et épars à la surface des billes (Figure 67). Ce dépôt est également plus clair que la surface sur lequel il se trouve, indiquant la présence d'atomes de plus grand numéro atomique que l'aluminium.

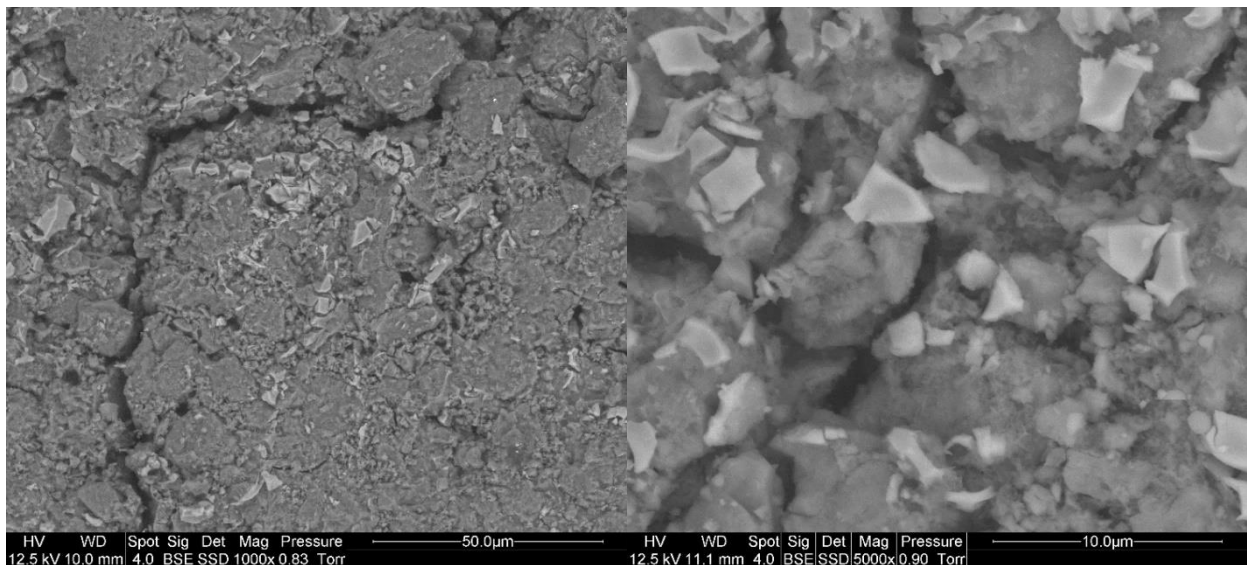


Figure 67 : Images MEBE-BSE des billes $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

L'inhomogénéité du dépôt indique une répartition inhomogène de la solution de précurseurs et l'aspect craquelé du dépôt est probablement dû à l'étape de séchage.

L'analyse élémentaire (Figure 68) confirme la présence de titane sur le matériau. Le volume d'analyse contient 4,6 % massique de titane, ce qui correspond à 7,7% massique de dioxyde de titane. Cette valeur est une valeur moyenne entre le contenu surfacique qui est a priori plus important et le pourcentage massique total de dioxyde de titane en considérant la bille dans son ensemble.

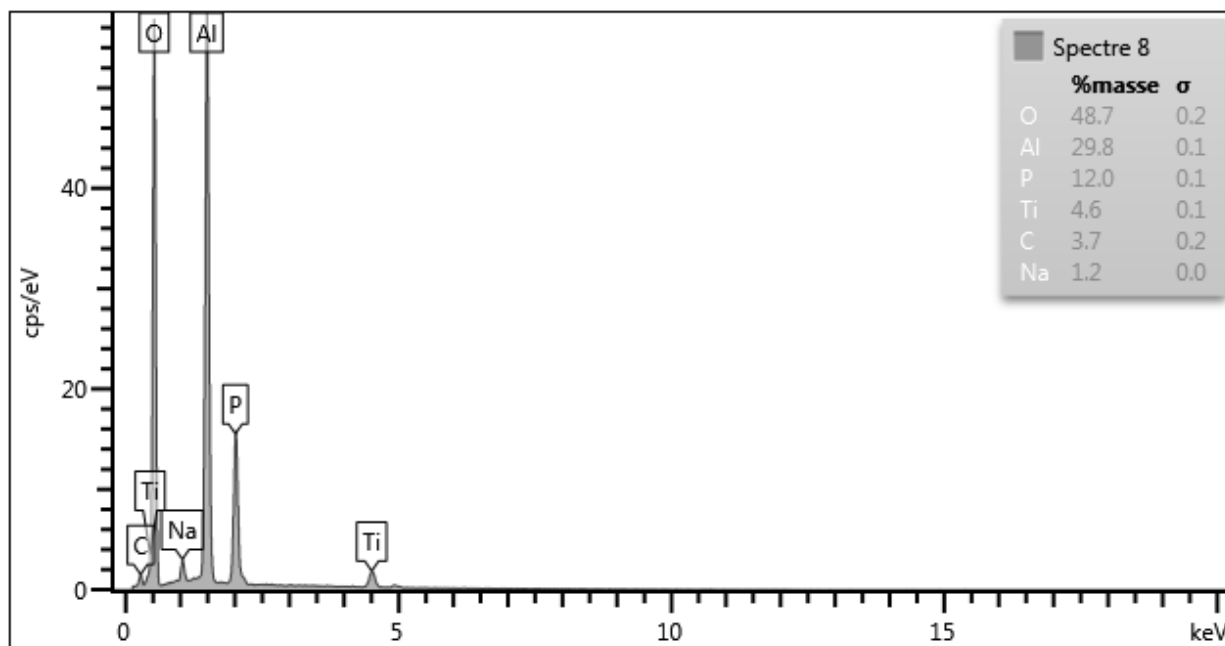


Figure 68 : Analyse dispersive en énergie (EDS) des billes $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

L'analyse de la porosité de la surface exposée en Figure 69 montre une courbe de désorption différente de la courbe d'adsorption mais sans qu'il y ait de plateau ou d'inflexion marquée comme avec les billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figure 54) ou $\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les courbes d'hystérésis se situent entre les catégories H2 et H3 [Thommes et al, 2015]. Cela indique la présence de mésopores et de plus de macropores que sur les billes $\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cela est confirmé par l'analyse de volumes de pores. Pour les billes $\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, les macropores représentent 5% du volume des pores tandis qu'ils représentent 10% du volume des pores des billes $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Par ailleurs, la surface spécifique et le volume des pores ont un peu diminué du fait du dépôt de dioxyde de titane, comme le montre le Tableau 22. Cela n'est pas particulièrement étonnant puisque la synthèse et la calcination ont pu entraîner un colmatage des plus petits pores.

Tableau 22 : Caractéristiques des billes $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de ses précurseuses

	Surface spécifique (m^2/g)	Volume des pores (cm^3/g)	Diamètre moyen des pores (Å)
Billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	230	0,48	77
Billes $\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	101	0,25	88
Billes $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	96	0,22	92

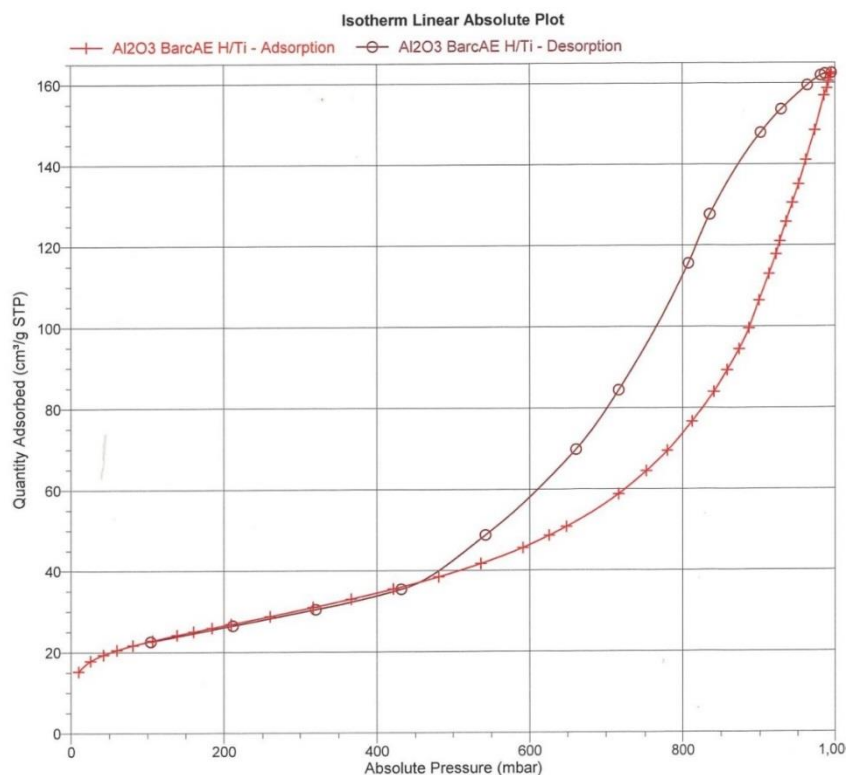


Figure 69 : Courbes d'isotherme d'adsorption et de désorption par diazote à 77K des billes TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃

III.1.7 Composite Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃

Le composite Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ a été préparé par réaction photochimique d'une solution de nitrate d'argent dans laquelle ont été plongées les billes TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃. La présence d'argent a ensuite été vérifiée par analyse EDS. Elle est estimée par cette analyse à 7,2% massique (Figure 70), ce qui est sensiblement équivalent au taux d'argent déposé sur les billes ZnO/γ-Al₂O₃ qui est de 6,7%.

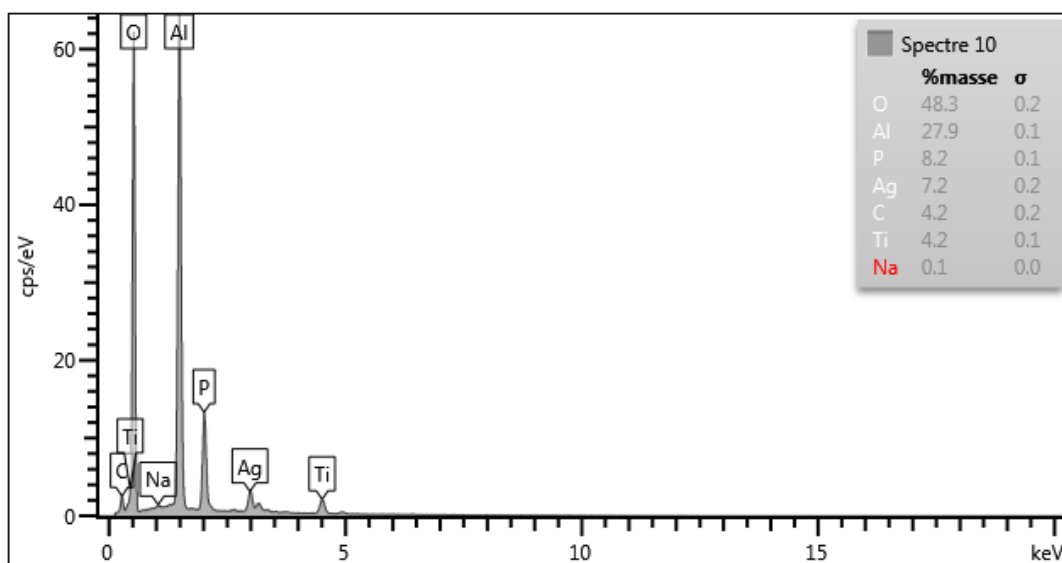


Figure 70 : Analyse dispersive en énergie (EDS) des billes Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃

Les images obtenues en MEBE-BSE, montrées en Figure 71, permettent de distinguer l'argent ($Z = 47$) de la phase contenant du titane ($Z = 22$) et des phases contenant de l'aluminium ($Z = 13$). Sur le cliché avec un grossissement de 1000, quelques points clairs apparaissent, le plus souvent près des dépôts craquelés attribués au dioxyde de titane. Ces points clairs, par leur nouveauté et par leur clarté sont attribués au dépôt d'argent. En augmentant le grossissement pour s'intéresser à ces structures, il apparaît comme un fil très fin entortillé sur lui-même semblant émaner de petits globes souvent attachés aux dépôts de dioxyde de titane.

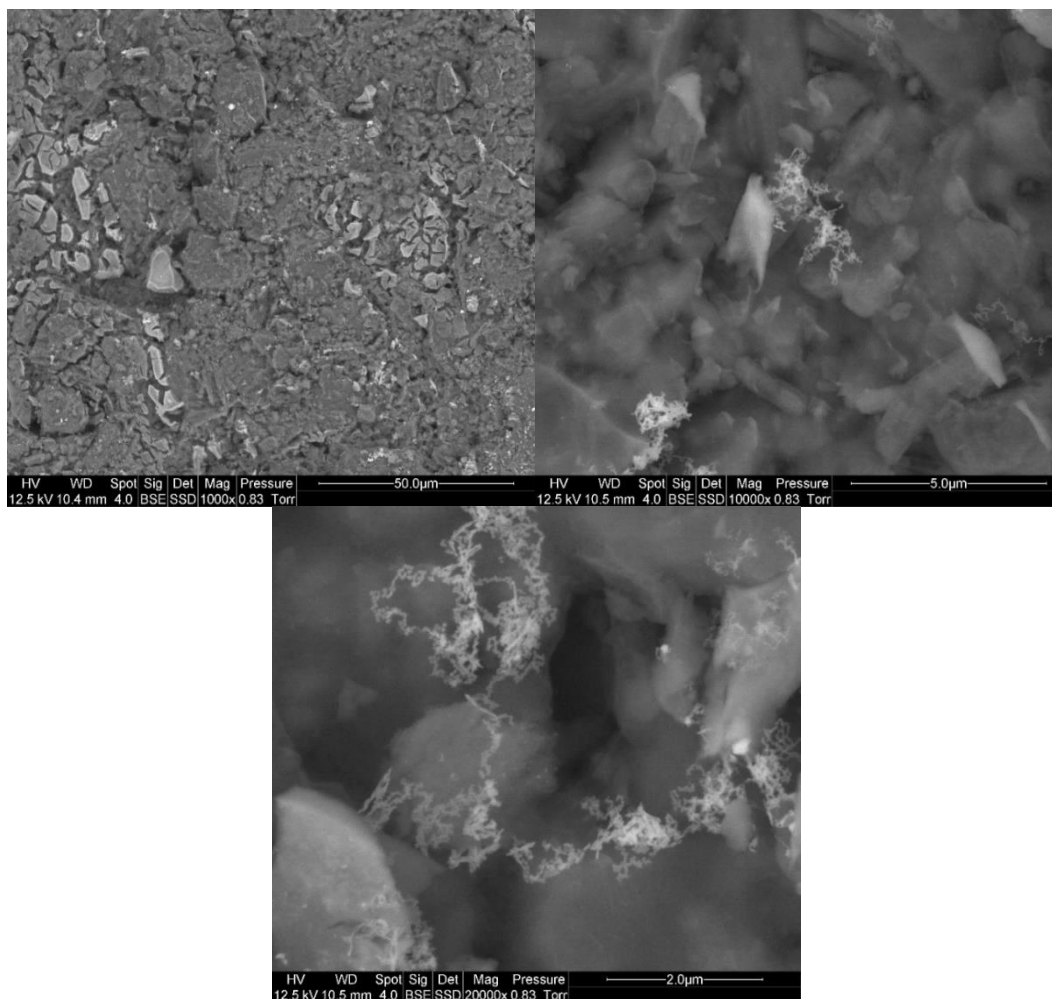


Figure 71 : Images MEBE-BSE des billes Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃

Cette nano-dentelle d'argent est très différente des structures obtenues en surface du composite Ag/ZnO/γ-Al₂O₃. Pour comprendre cette différence, il est intéressant de revenir aux protocoles de synthèse et aux observations lors de ces dernières. La réaction photochimique avec les billes ZnO/γ-Al₂O₃ a duré 32 minutes tandis que pour les billes TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ elle a duré une heure. Cette différence de temps a été justifiée par la différence de cinétique d'apparition d'un dépôt visible à l'œil nu. Dès 4 minutes d'irradiation, une coloration foncée apparaît sur la face irradiée des billes ZnO/γ-Al₂O₃ tandis que pour les billes TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ il faut attendre 30 minutes avant de

voir apparaître une coloration grise légère et inhomogène. Selon le support, le dépôt ne se fait donc pas de la même façon. Dans le cas du support ZnO/ γ -Al₂O₃, la croissance des structures d'argent est rapide et se fait en bloc autour de points de nucléation en formant des nanocylindres. Avec le support TiO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃, le procédé est beaucoup plus lent et la croissance s'effectue sur les globes qui semblent être les premiers germes d'argent mais aussi sur le composé en croissance, formant la dentelle intriquée qui apparaît sur les images obtenues en MEBE-BSE. Cette différence de cinétique est attribuable à la présence de la couche de phosphate d'aluminium qui agit comme une pompe à électrons, rendant la surface du matériau moins propice au dépôt d'argent.

Une autre différence entre le dépôt d'argent sur les billes ZnO/ γ -Al₂O₃ et les billes TiO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ est l'impact du dépôt sur la porosité du matériau. Le dépôt d'argent a eu peu d'impact sur la surface spécifique des billes Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃ (Tableau 21). En revanche les billes Ag/TiO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ ont une surface spécifique de 64 m²/g soit 33% de moins que les billes TiO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃. Le volume des pores est également plus faible et il y a relativement moins de pores de diamètre inférieur à 92 Å (soit 9,2 nm) et plutôt plus de pores entre 92 et 400 Å que dans les billes TiO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ (Tableau 23).

Les courbes d'isotherme d'adsorption et de désorption des billes Ag/TiO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ ont la même allure que les courbes obtenues pour les billes TiO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ (voir Figure 69).

Tableau 23 : Distribution du volume de pores des billes Ag/TiO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ et de ses précurseuses

Pourcentage du volume de pores (%)				
Tailles des pores (Å)	Billes γ -Al ₂ O ₃	Billes AlPO ₄ / γ -Al ₂ O ₃	Billes TiO ₂ /AlPO ₄ / γ -Al ₂ O ₃	Billes Ag/ TiO ₂ /AlPO ₄ / γ -Al ₂ O ₃
1130-400	9	8	15	15
400-170	21	17	32	34
170-92	24	56	24	29
92-50	27	12	19	15
50-26,5	17	6	8	5
<26,5	3	1	2	1

III.1.8 Matériau à base d'oxyde de zinc (DIPE)

Le matériau synthétisé par le Donetsk Institute of Physics and Engineering (DIPE) a été analysé par MEBE-BSE et par analyse EDS. Ces analyses ont été réalisées sur de la poudre récupérée sur les conduits de l'unité pilote contenant le matériau actif après utilisation de l'unité pilote. Aucune

analyse du matériau pur n'a pu être menée. Les clichés obtenus en MEBE-BSE sont exposés en Figure 72.

Des tétrapodes cohabitent avec des agrégats de très fines particules qui forment parfois des motifs dentelés. Il n'y a pas de différence flagrante de clarté entre les deux types de structures, ce qui suggère une composition similaire malgré la grande diversité des structures. Les tétrapodes ont des branches allant de 10 à 45 μm de long.

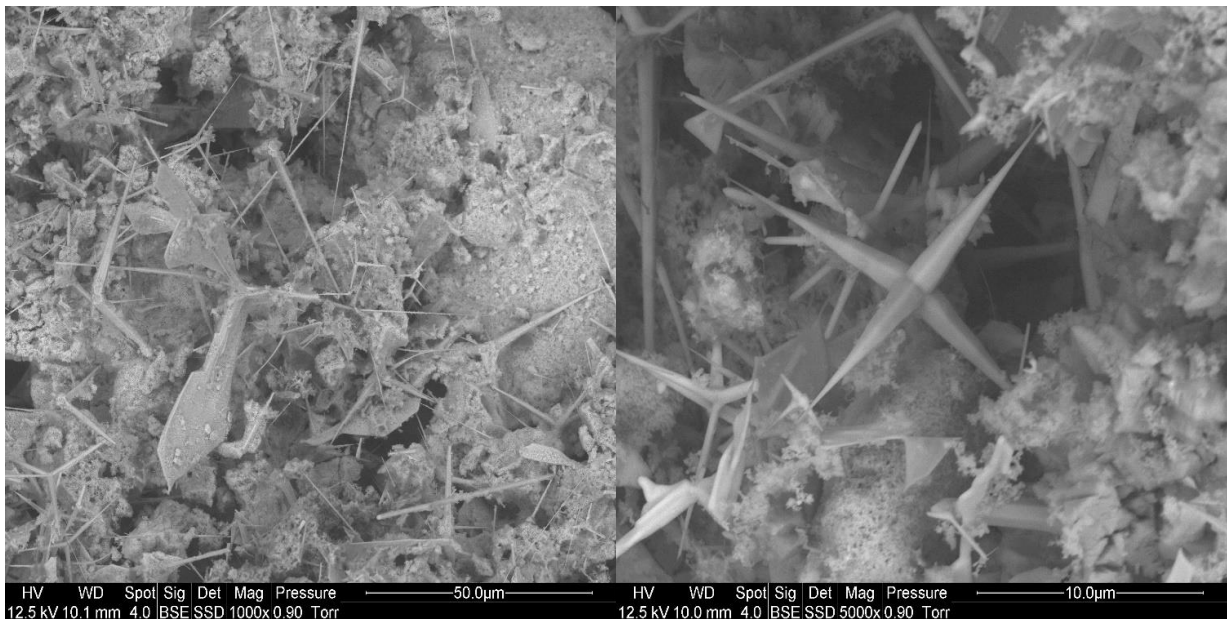
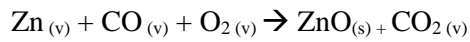
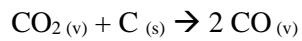
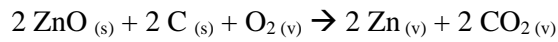


Figure 72 : Clichés MEBE-BSE du matériau synthétisé par le DIPE

L'analyse dispersive en énergie (Figure 73) confirme la présence de zinc mais ce dernier est très minoritaire face au carbone. La présence de carbone pourrait être due aux résidus de microorganismes comme à d'autres matières organiques présentes dans les poussières puisque la poudre analysée a servi comme matériau décontaminant. Cependant, l'analyse EDS centrée sur un point d'un tétrapode montre également une quantité importante de carbone, 56,2 % massique du volume d'analyse. L'oxyde de zinc représente quant à lui 32,6 % du volume d'analyse. Il semble improbable que du carbone fasse partie des tétrapodes car ces structures sont en général composées d'oxyde de zinc pur et que les voies de synthèses de ces tétrapodes se font le plus souvent sans composés carbonés [Ma et Guo, 2013 ; Rackauskas et al, 2012 ; Lupan et al, 2009]. Deux hypothèses non antagonistes peuvent expliquer cette importante présence de carbone : d'abord les résidus biologiques qui expliqueraient également la présence de soufre et l'excès d'oxygène et ensuite une synthèse des tétrapodes par réduction carbothermique [Yan et al, 2015]. La synthèse consiste à mélanger du graphite et une poudre d'oxyde de zinc. En chauffant entre 800 et 1100°C en présence d'oxygène, les réactions suivantes ont lieu [Chen et al, 2004] :

Chapitre III : Propriétés physico-chimiques et potentiel germicide des matériaux développés



S'il y a un excès de graphite ou que la synthèse s'effectue sans flux d'oxygène, du carbone peut se trouver dans la poudre obtenue.

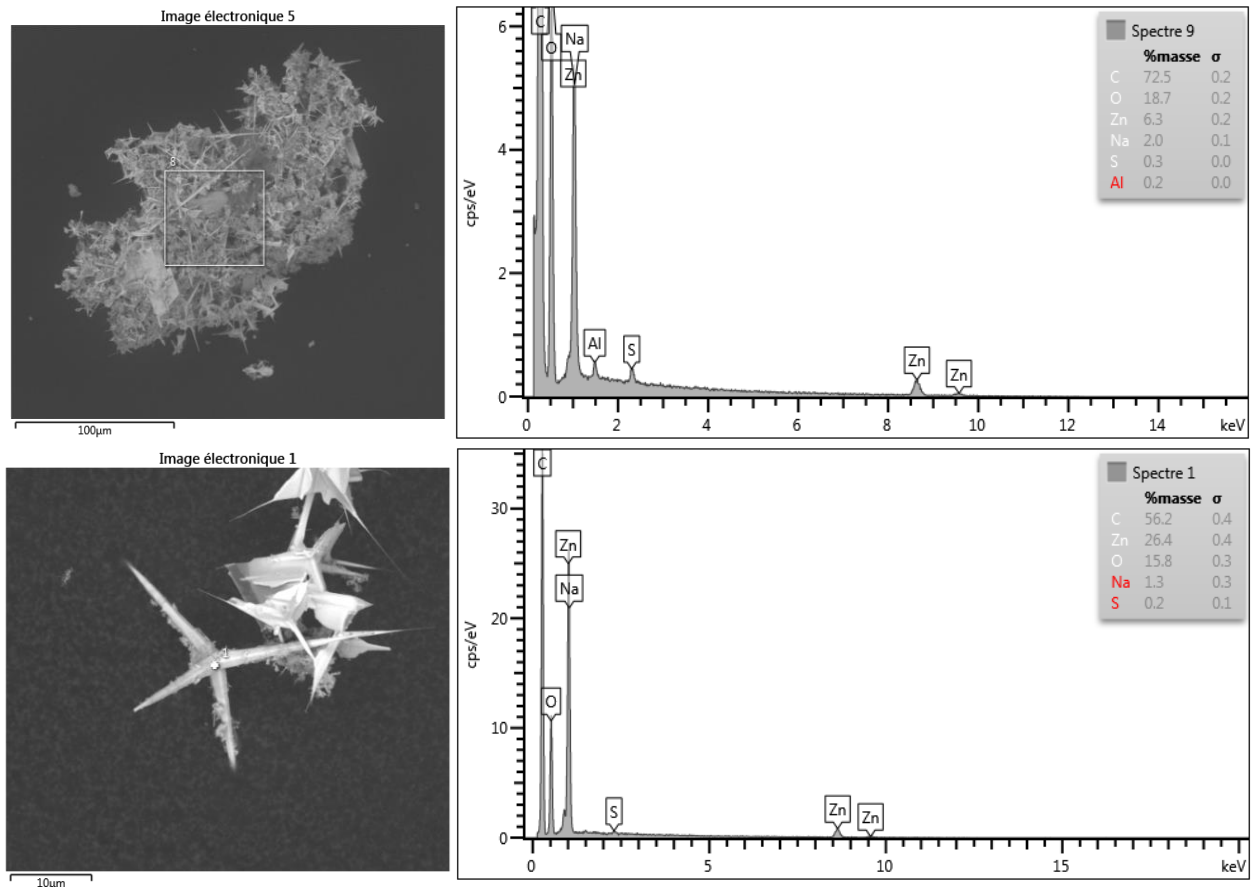


Figure 73 : Analyses EDS du matériau à base d'oxyde de zinc du DIPE. Image électronique 5 : analyse de zone. Image électronique 1 : analyse au centre du tétrapode

III.2 Potentiel antimicrobien des matériaux en conditions statiques

Les matériaux actifs synthétisés, ainsi que les billes non modifiées de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et les billes $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont été testées en conditions statiques avec trois souches microbiennes : la souche DSM 675 de *B. atrophaeus*, une bactérie Gram positive, la souche BL 21 d'*E. coli* qui est une bactérie Gram négative et la souche DSM 1943 d'*A. versicolor*, un champignon filamenteux. Chacune de ces espèces représente un type de microorganisme pouvant se trouver dans les bioaérosols en air intérieur [Lignell, 2008].

III.2.1 Tests de zone d'inhibition contre *E. coli*

Les résultats des tests avec *Escherichia coli* peuvent être séparés en deux catégories : les matériaux ne présentant pas de rayon d'inhibition et les matériaux en présentant un. Les matériaux sans rayon d'inhibition sont les billes non modifiées de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et les billes $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les clichés des boîtes de Pétri incubées avec ces matériaux sont présentées en Figure 74.

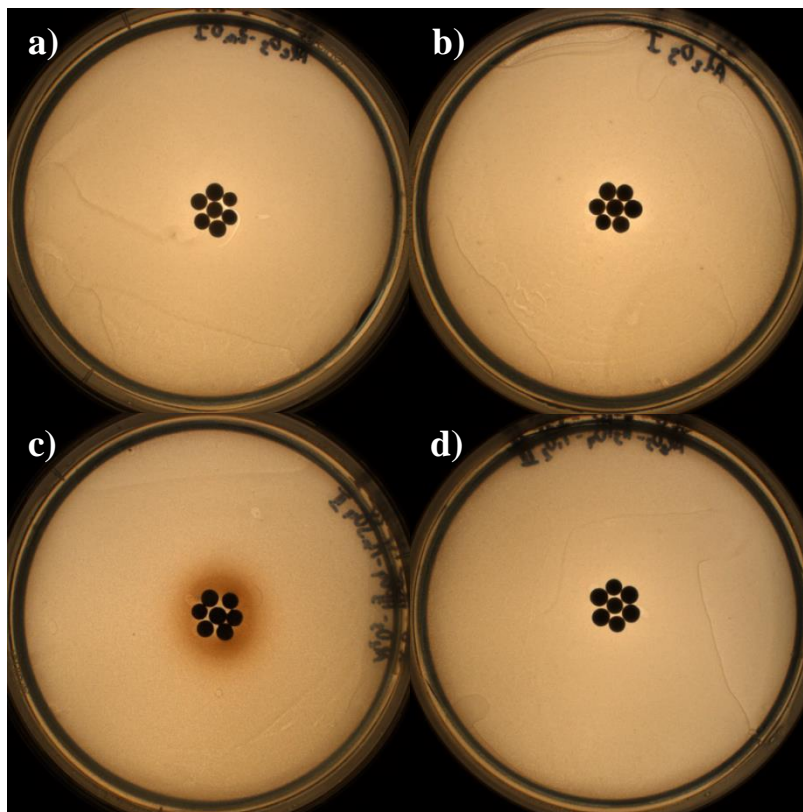


Figure 74 : Tests de zone d'inhibition sur milieu de culture LB avec *E. coli* des billes a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, c) $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et d) $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Chapitre III : Propriétés physico-chimiques et potentiel germicide des matériaux développés

La Figure 74 montre trois boîtes de Pétri similaires et une différente, celle contenant les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Malgré l'absence de zone d'inhibition qui correspondrait à un cercle concentrique clair et clairement délimité, une coloration marron du milieu, ou plus précisément alezan, est présente. Cette coloration, semblable à celle des nanoparticules de dioxyde de manganèse synthétisées par [Cherian et al, 2016](#), indique une diffusion du dioxyde de manganèse en surface de la gélose et ce malgré son insolubilité dans l'eau. Ce phénomène de relargage serait extrêmement problématique pour utiliser le matériau développé en milieu aqueux. Ici l'utilisation envisagée est l'air, un milieu humide mais ne permettant pas une telle diffusion. C'est néanmoins un point d'attention à considérer et un défaut des billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Concernant les autres matériaux sans rayon d'inhibition, ils confirment des résultats attendus. En effet, les billes non modifiées n'ont pas d'activité inhibitrice diffusive et ce n'est pas le cas non plus des billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ce qui est cohérent avec le fait que c'est un mécanisme d'abrasion mécanique qui est attendu pour ces billes. Les billes $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pourraient avoir une activité inhibitrice dans les conditions expérimentales appliquées mais il faudrait pour cela irradier les billes pour utiliser les propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane. En l'absence d'excitation lumineuse, il n'est donc pas surprenant qu'elles n'aient aucun effet.

Les billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et les billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ présentent une zone d'inhibition de $4,2 \pm 0,1$ et $4,1 \pm 0,1$ mm de rayon respectivement. Les clichés correspondants sont exposés en Figure 75. Comme ni les billes $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ni les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'ont inhibé la croissance d'*E. coli*, il y a ici une action spécifique du dépôt d'argent. Malgré les différences de support et de structures d'argent, le résultat est sensiblement le même. Cette action d'un dépôt d'argent fait à partir de nitrate d'argent AgNO_3 est cohérente avec les données de la littérature [\[He et al, 2018 ; Marakova et al, 2016\]](#). L'action germicide des billes porteuses d'argent peut s'expliquer par le fait que l'argent inhibe les processus de respiration des bactéries et perturbe la consommation de phosphate des bactéries *Escherichia coli* [\[Wang et al, 2019\]](#). Des effets germicides ont également été observés lors de tests similaires [\[Klasen, 2000 ; Rai et al, 2009\]](#).

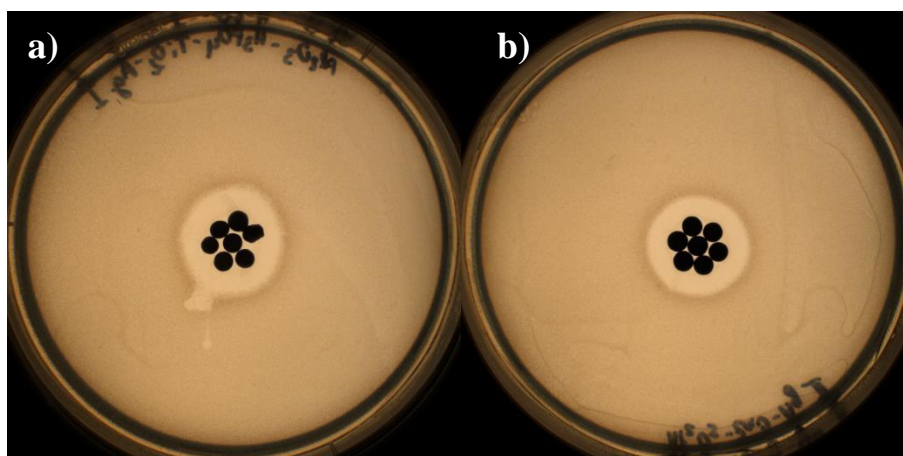


Figure 75 : Tests de zone d'inhibition sur milieu de culture LB avec *E. coli* des billes a) $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

III.2.2 Tests de zone d'inhibition contre *B. atrophaeus*

Lors des tests avec *Bacillus atrophaeus*, les billes non modifiées de γ -Al₂O₃, les billes ZnO/ γ -Al₂O₃ et les billes TiO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ n'ont pas montré de rayon d'inhibition. Les causes expliquant ces absences sont les mêmes que pour les tests avec *Escherichia coli* qui ont été exposées en [III.2.1](#).

Les billes avec un dépôt d'argent ainsi que les billes MnO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ présentent toutes trois une action inhibitrice. La Figure 76 présente les images d'un exemplaire des boîtes de Pétri contenant ces billes tandis que le Tableau 24 présente les rayons d'inhibitions moyens pour ces matériaux, la moyenne étant obtenue en mesurant six rayons d'inhibition (à 60° les uns des autres) sur chacune des deux boîtes testées pour chaque ensemble de paramètres.

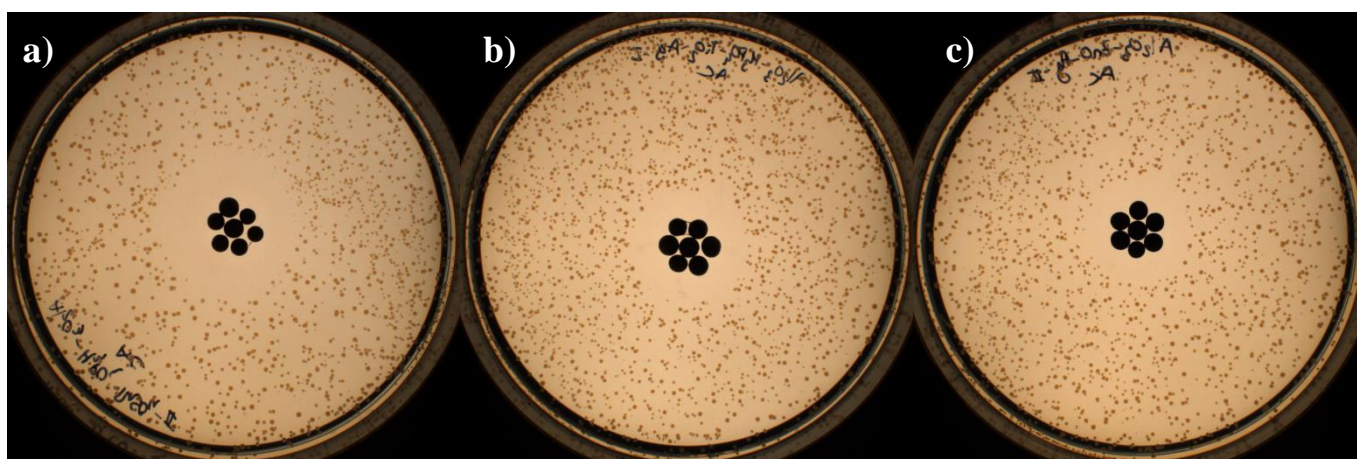


Figure 76 : Tests de zone d'inhibition sur milieu de culture TSA avec *B. atrophaeus* des billes a) MnO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃, b) Ag/TiO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ et c) Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃

Tableau 24 : Rayons d'inhibition moyens des billes MnO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃, Ag/TiO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ et Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃ lors des tests avec *B. atrophaeus* (n=2)

	Rayon d'inhibition moyen (mm)
Billes MnO ₂ /AlPO ₄ / γ -Al ₂ O ₃	8,7 ± 0,2
Billes Ag/TiO ₂ /AlPO ₄ / γ -Al ₂ O ₃	5,9 ± 0,3
Billes Ag/ZnO/ γ -Al ₂ O ₃	4,6 ± 0,3

À nouveau, les billes porteuses d'argent ont une action inhibitrice diffuse, ce qui indique un potentiel antibactérien en conditions statiques aqueuses (ou gélées). De plus, les billes ayant la même composition excepté l'argent n'ont aucune activité, ce qui confirme le rôle spécifique du dépôt d'argent.

Chapitre III : Propriétés physico-chimiques et potentiel germicide des matériaux développés

À concentration microbienne égale ($4 \cdot 10^5$ cellules/ml), les rayons d'inhibition sont plus grands avec *B. atrophaeus* qu'avec *E. coli*, ces derniers étant autour de 4 mm. Cela est un peu surprenant car l'argent a tendance à avoir une meilleure efficacité sur les bactéries Gram négative comme *E. coli* que sur les bactéries Gram positive comme *B. atrophaeus* [Ghorbani et Soltani, 2015 ; Fayaz et al, 2010]. De plus lors de la préparation des boîtes, le même volume de milieu de culture a été déposé et donc les conditions de diffusion sont normalement les mêmes. Une possibilité d'explication réside dans le fait qu'une action germicide plus importante sur les bactéries Gram positive est parfois constatée en utilisant du nitrate d'argent et donc des ions Ag^+ [Erjaee et al, 2017]. La présence d'argent à l'état cationique sur les matériaux synthétisés est possible dans la mesure où ces billes pas été séchées en étuve, ce qui a empêché la réduction thermique de Ag^+ en Ag à 80°C de se produire [Dunford, 2012]. L'action inhibitrice voire germicide s'explique par le processus déjà mentionné de disruption des processus respiratoires des bactéries par l'argent. Plus précisément dans le cas des bacilles, il semblerait que l'enzyme cytochrome c oxydase soit affectée [Hussain et al, 2018].

Un autre point d'intérêt est la valeur des rayons d'inhibition des matériaux argentés. Le rayon d'inhibition est en effet plus grand pour les billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5,9 mm) que pour les billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (4,6 mm). Il y a donc une influence soit du support soit des structures d'argent sur la capacité inhibitrice du dépôt d'argent contre *B. atrophaeus*. Les structures présentes sur les billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont en effet une plus grande surface spécifique de par leur non-agrégation. Il est également possible que le composite $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ contribue à un meilleur maintien de l'argent en état cationique que le composite $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En plus des matériaux argentés, les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont également une action inhibitrice et même une action plus forte que les autres matériaux car leur rayon d'inhibition est le plus important (Figure 76 et Tableau 24). Il n'y a pas dans la littérature à ce jour d'exemple de matériau à base de dioxyde de manganèse (ou d'un autre oxyde de manganèse) qui ait une activité inhibitrice forte contre les bactéries Gram positive et nulle contre les bactéries Gram négative. Cependant, une activité inhibitrice plus importante envers les bactéries Gram positive peut être constatée lors de l'étude des propriétés du dioxyde de manganèse [Cherian et al, 2016]. De plus, d'autres oxydes métalliques comme l'oxyde de fer(III) présentent le même comportement [Azam et al, 2012]. Le mécanisme d'inhibition des billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est a priori un stress oxydatif créé par la capacité du dioxyde de manganèse à oxyder l'eau présente [Kuo et al, 2015 ; Ogunyemi et al, 2019].

En outre, aucun relargage visible de dioxyde de manganèse sur la boîte de Pétri présentée en Figure 76a n'est noté, au contraire de celle en Figure 74c. En incubant les boîtes de Pétri contenant les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sur milieu TSA avec *B. atrophaeus* pendant 43h, soit 21h de plus, la zone de diffusion apparaît (Figure 77). Cette dernière n'est donc pas corrélée à l'activité inhibitrice mais

semble plutôt être dirigée par des paramètres physico-chimiques comme la température et peut-être également le pH.



Figure 77 : Tests de zone d'inhibition sur milieu de culture TSA avec *B. atrophaeus* des billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ après 43h d'incubation à 30,5 °C

III.2.3 Tests de zone d'inhibition contre *A. versicolor*

Comme pour les tests avec *B. atrophaeus*, les billes non modifiées de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et les billes $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'ont pas d'activité inhibitrice vis-à-vis d'*Aspergillus versicolor*, ce qui est en accord avec les mécanismes d'action supposés des matériaux préparés.

Les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ présentent une activité inhibitrice contre le champignon *A. versicolor*. Les clichés correspondants sont présentés en Figure 78.

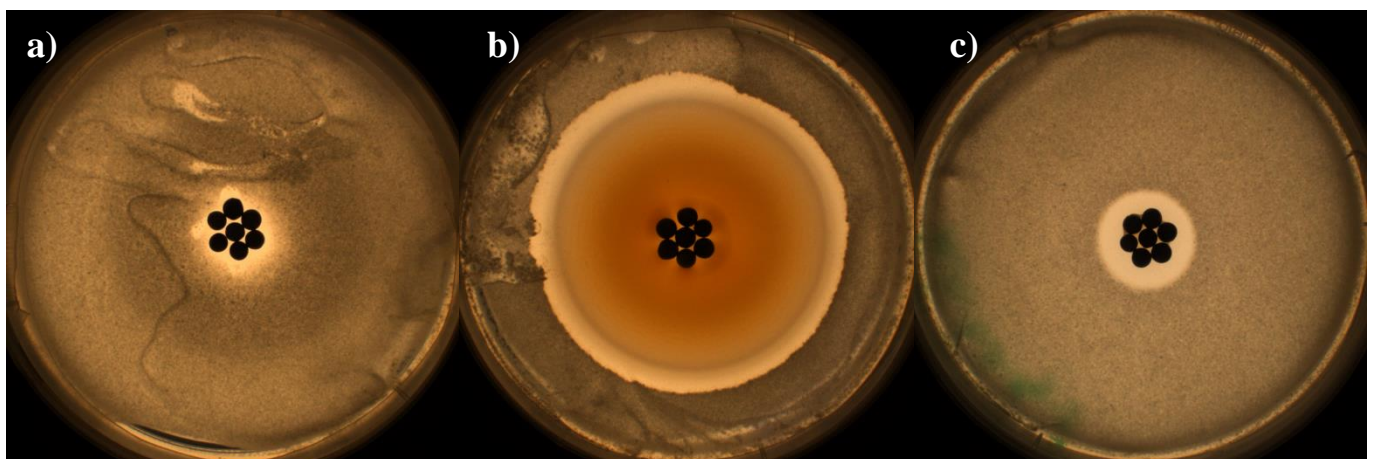


Figure 78 : Tests de zone d'inhibition sur milieu de culture PDA avec *A. versicolor* des billes a) $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et c) $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Chapitre III : Propriétés physico-chimiques et potentiel germicide des matériaux développés

Les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont un rayon d'inhibition moyen d'1,5 mm. Il y a donc une activité inhibitrice sur les champignons filamenteux du dioxyde de manganèse mais cela reste très faible. L'activité fongicide du dioxyde de manganèse a déjà été constatée [Jayandran et al, 2015] mais ses mécanismes restent inconnus.

Les matériaux avec un dépôt d'argent présentent tous deux une activité inhibitrice. L'action de l'argent sur les champignons est similaire à celle sur les bactéries avec des interactions avec les groupes sulfhydriles SH des thiols impliqués dans les processus respiratoires des cellules [Fateixa et al, 2009]. La perméabilité des cellules est également affectée [Panáček et al, 2009]. Comme avec les tests menés avec *B. atrophaeus*, les billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ inhibent plus le développement que les billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les rayons d'inhibition sont présentés dans le Tableau 25 qui résume les rayons d'inhibition obtenus avec les six matériaux et trois souches microbiennes testés. Cette différence d'efficacité peut s'expliquer de la même façon que pour *B. atrophaeus* par une plus grande quantité d'argent cationique disponible sur les billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ du fait de l'action de la couche de phosphate d'aluminium AlPO_4 . Elle peut également être justifiée par la différence de structures microscopiques à la surface des billes. De plus, la littérature indique que l'activité inhibitrice de l'argent sur *Aspergillus versicolor* est corrélée à son activité germicide et il est donc possible qu'au-delà de l'effet inhibiteur, un effet germicide soit observé ici [Gutarowska et al, 2012].

Tableau 25 : Rayons d'inhibition obtenus lors des essais en conditions statiques

	<i>E. coli</i>	<i>B. atrophaeus</i>	<i>A. versicolor</i>
Billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	-	-
Billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	8,7 ± 0,2	1,5 ± 0,5
Billes $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	-	-
Billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	4,2 ± 0,1	5,9 ± 0,3	26,5 ± 4,1
Billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	-	-
Billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	4,1 ± 0,1	4,6 ± 0,3	2,4 ± 0,3

III.3 Tests en conditions dynamiques : unité pilote développée au sein du C2MA

L'unité pilote créée dans le cadre de ces travaux au sein du C2MA (IMT-Mines Alès) vise à étudier le comportement germicide de matériaux en conditions dynamiques et en utilisant de l'air ambiant. Son développement répond à un des objectifs de cette thèse qui est de mettre au point une nouvelle méthode pour l'évaluation du potentiel germicide pour les matériaux devant traiter l'air. Cette unité pilote fonctionne en circuit semi-fermé avec une entrée d'air non contaminé (air filtré à 0,5 microns soit le seuil de détection de l'appareil d'analyse) pour compenser l'air prélevé pour analyse. Le pilote permet une représentation du fonctionnement des matériaux en conditions quasi-réelles. Quasi car il n'y a pas d'échanges biologiques avec l'extérieur pendant les essais (fenêtre qu'on ouvre, porte) ou de sources de microorganismes dans l'unité (plantes, humains, eau stagnante, etc.). En conditions réelles, il y a un apport continu dû aux échanges et à l'aérosolisation des microorganismes. Cet aspect n'est pas simulé par l'unité pilote. Cette unité permet donc avant tout de comparer des matériaux entre eux et de faire varier les conditions expérimentales pour observer si la vitesse linéaire de l'air à travers les matériaux a un impact sur les propriétés germicides de ces derniers.

III.3.1 Influence de la vitesse linéaire de l'air sur la sédimentation

Pour évaluer l'impact de la vitesse linéaire de l'air sur le comportement général des microorganismes dans l'unité pilote sans traitement spécifique de l'air, des essais ont été menés à vide, c'est-à-dire sans matériau présent dans le pilote. Chaque essai a été réalisé trois fois. Les résultats moyens de ces essais pour des vitesses entre 0,2 et 0,7 m/s sont exposés en Figure 79. Le premier point d'analyse n'est pas montré puisqu'à t_0 le pourcentage de microorganismes restants est de 100 pour tous les essais.

La cinétique de décroissance est impactée par la vitesse de l'air à travers l'unité, avec une sédimentation de plus en plus rapide quand la vitesse augmente. Ce résultat peut paraître intuitif, néanmoins l'unité pilote en a permis la vérification. Au-delà de la cinétique, les plateaux atteints sont également légèrement différents. Les essais à 0,2 m/s demeurent au-dessus de 5% de microorganismes restants alors que les essais à 0,7 m/s ont un plateau se situant en deça de ce palier.

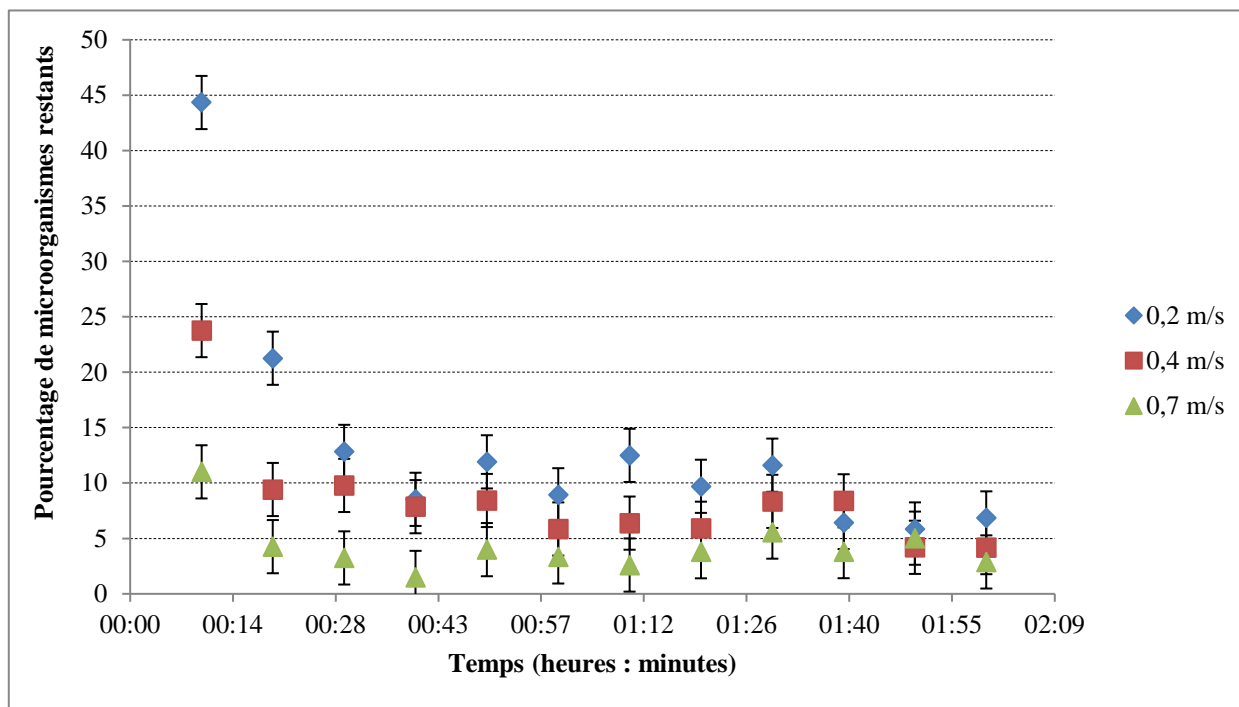


Figure 79 : Impact de la vitesse de l'air sur la sédimentation des microorganismes

III.3.2 Influence de la présence d'un matériau dans le circuit

Afin d'évaluer l'impact de la présence d'un matériau non-actif sur le comportement des bioaérosols, des tests ont été menés avec les billes non modifiées de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ afin de les comparer aux tests réalisés à vide. Les résultats montrent une diminution légèrement plus rapide du taux de bioaérosols lorsque des billes sont présentes dans le système. De plus, le pourcentage de microorganismes restant est plus faible (4%). Ces éléments sont constatés aussi bien à 0,2 m/s qu'à 4 m/s (Figure 80). Cette différence de comportement entre absence et présence de bille est attribuable à la capacité de filtration des billes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans le système de traitement.

Le Biotrak 9510-BD qui est la machine d'analyse utilisée ici ne fournit aucune information quant à sa précision si ce n'est qu'il n'est plus précis au-delà de 20000 particules viables par mètre cube (les essais dépassant ce seuil n'ont donc pas été conservés pour analyse). Cependant, il y a nécessairement une imprécision sur la mesure. L'imprécision de la mesure a été évaluée par la répétition d'une mesure avec une pause de 15 secondes entre 2 mesures. La mesure de la dispersion couplée au nombre minimum de particules lors des essais permet d'évaluer l'erreur de mesure à $\pm 2,4$.

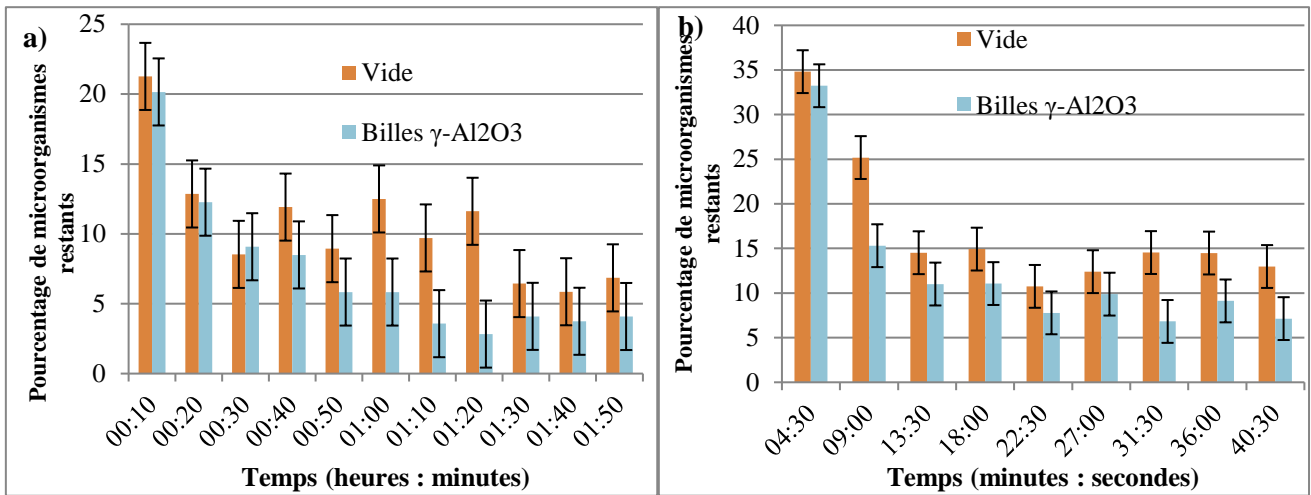


Figure 80 : Influence de la présence de billes γ -Al₂O₃ à a) 0,2 m/s et b) 4-4,2 m/s

La présence de billes influençant le système, l'efficacité spécifique des matériaux actifs ne pourra être évaluée que par rapport aux billes γ -Al₂O₃.

III.3.3 Comportement des matériaux avec une vitesse linéaire d'air de 0,2 m/s

La Figure 81 présente les essais réalisés lorsque l'air passe à travers les matériaux à une vitesse linéaire de 0,2 m/s.

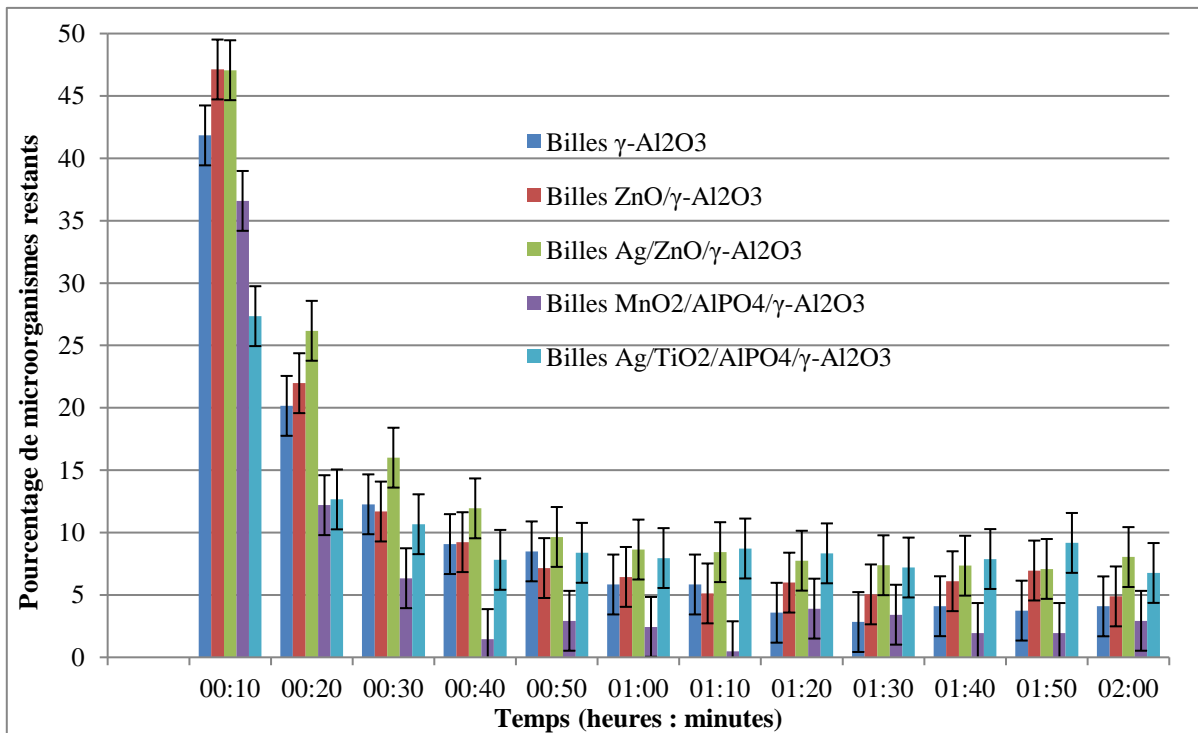


Figure 81 : Influence des matériaux dans l'unité pilote sur le devenir des bioaérosols, $v = 0,2$ m/s, $n=3$

Chapitre III : Propriétés physico-chimiques et potentiel germicide des matériaux développés

La décroissance la plus rapide lors du début de l'essai est observée pour les billes Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ qui permet l'inactivation de plus de 70% des microorganismes en dix minutes quand les billes γ-Al₂O₃ en inactivent moins de 60% dans le même temps. Cependant, cette décroissance ralentit fortement ensuite. Les billes Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ atteignent leur palier d'inactivation au bout de 40 minutes d'essais, ce dernier se situant entre 88 et 95 % d'inactivation. L'argent présent sur ces billes a été proposé comme l'élément actif d'après les tests en conditions statiques. Il semble capable de diminuer rapidement la concentration de bioaérosols mais ce jusqu'à une valeur seuil. L'abattement de la contamination n'est pas complet. Ainsi, les billes Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ ne parviennent pas à inactiver 95% des bioaérosols initialement présents l'air sur le temps d'essai.

Les billes MnO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ présentent également une décroissance rapide au début de l'essai et rattrapent puis dépassent en performance les billes Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ en éliminant 90% de la concentration initiale en 30 minutes et 95% en 40 minutes. Etant donné la marge d'erreur des mesures, il est considéré que 95% de diminution correspond à un air désinfecté car les valeurs en dessous de 5% sont peu discriminantes. 95% de diminution correspond donc à la désinfection mesurable avec robustesse dans les conditions d'expérimentation.

L'observation des données sur les temps nécessaires à la décroissance de la contamination et à l'obtention d'un pallier de microorganismes restants concernant les billes Ag/ZnO/γ-Al₂O₃ et ZnO/AlPO₄/γ-Al₂O₃ montrent des performances comparable ou inférieur au traitement par les billes γ-Al₂O₃. Pour les billes ZnO/γ-Al₂O₃, l'élimination par abrasion mécanique émis comme hypothèse n'est pas visible. Pour les billes Ag/ZnO/γ-Al₂O₃, ces résultats interrogent plus. En effet, même s'il n'y a pas d'action de l'oxyde de zinc, il pourrait y avoir une action de l'argent puisque les billes Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ montrent une efficacité de traitement spécifique. Cette inaction de l'argent présent sur les billes Ag/ZnO/γ-Al₂O₃ peut s'expliquer soit par la différence de structure microscopique soit par une moindre présence d'argent cationique sur les billes Ag/ZnO/γ-Al₂O₃, hypothèse développée en [III.2.2](#). Or l'argent métallique s'il a des effets germicides est moins efficace que les ions argent, ce qui contribuerait à expliquer la différence d'efficacité des matériaux argentés dans l'unité pilote lorsqu'une vitesse de 0,2 m/s est appliquée [[Li et al, 2017](#) ; [Kędziora et al, 2018](#)].

Le Tableau 26 résume les performances des matériaux en se basant sur les temps nécessaires pour atteindre un abattement de 90 et 95%. Le temps de décontamination est couplé au nombre de passage de l'effluent au travers du matériau de traitement. Compte tenu de la vitesse de passage, 30 minutes correspondent à 0,2 m/s à 2 passages. Le choix de regarder et comparer les temps nécessaires à la décontamination est justifié par le fait que ces temps correspondent à un nombre de passages de l'air à travers les matériaux.

Chapitre III : Propriétés physico-chimiques et potentiel germicide des matériaux développés

En conditions réelles, un apport de bioaérosols au cours du temps aurait lieu. Ainsi pour maintenir un air avec une concentration microbienne faible, la désinfection doit se faire rapidement. A 0,2 m/s, ce sont les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui semblent être les plus adaptées à la désinfection de l'air intérieur.

Tableau 26 : Temps nécessaires aux matériaux pour atteindre 90 et 95% d'élimination de la concentration initiale en bioaérosols quand $v = 0,2$ m/s (temps exprimé en heure:minutes), en considérant la barre supérieure de la marge d'erreur

	Temps pour atteindre 90% d'élimination	Temps pour atteindre 95% d'élimination
Billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	01:00	-
Billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	00:50	-
Billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	01:30	-
Billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	00:30	00:40
Billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	01:30	-

III.3.4 Comportement des matériaux avec une vitesse linéaire d'air de 0,4 m/s

Les résultats des essais à 0,4 m/s sont exposés en Figure 82.

Les résultats obtenus montrent l'influence de la nature du matériau sur les performances de traitement. Lors de ces essais, les matériaux les moins performants semblent être ceux contenant à leur surface un dépôt d'argent. En effet, ces matériaux sont même moins performants que les billes non modifiées de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

De plus, la valeur seuil atteinte lors des essais pour les billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se situe autour de 15%, ce qui est très supérieure au seuil de 7% obtenu avec les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La capacité d'action de l'argent sur la bille est donc mise en doute Si l'argent présent sur les billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'est pas actif, les résultats obtenus devraient être les mêmes pour les billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Or ce n'est pas le cas.

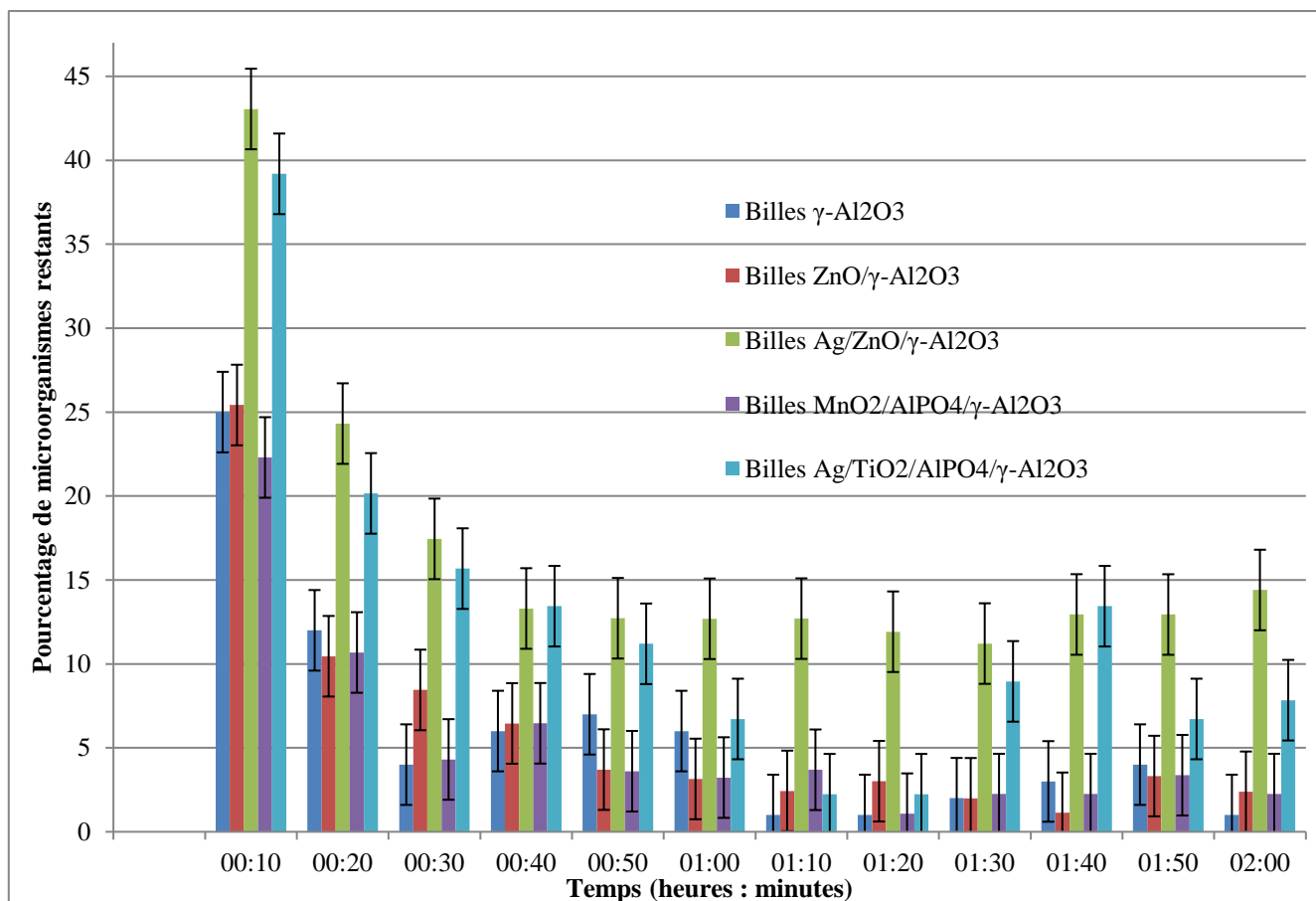


Figure 82 : Influence des matériaux dans l'unité pilote sur le devenir des bioaérosols, $v = 0,4$ m/s, $n = 3$

Pour expliquer cette différence, il convient de s'intéresser aux images obtenues en MEBE (Figure 83) et présentées une première fois en III.1. Le dépôt d'oxyde de zinc sur les billes Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃ n'a pas été laissé à température ambiante pendant 12h comme pour les billes ZnO/ γ -Al₂O₃. Cela a pour conséquence une différence de structure dans le produit final. En effet, là où les billes ZnO/ γ -Al₂O₃ présentent des lames hexagonales, les billes Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃ présentent un réseau d'oxyde de zinc alvéolaire qui offre moins de potentiel à causer des dommages mécaniques sur les microorganismes.

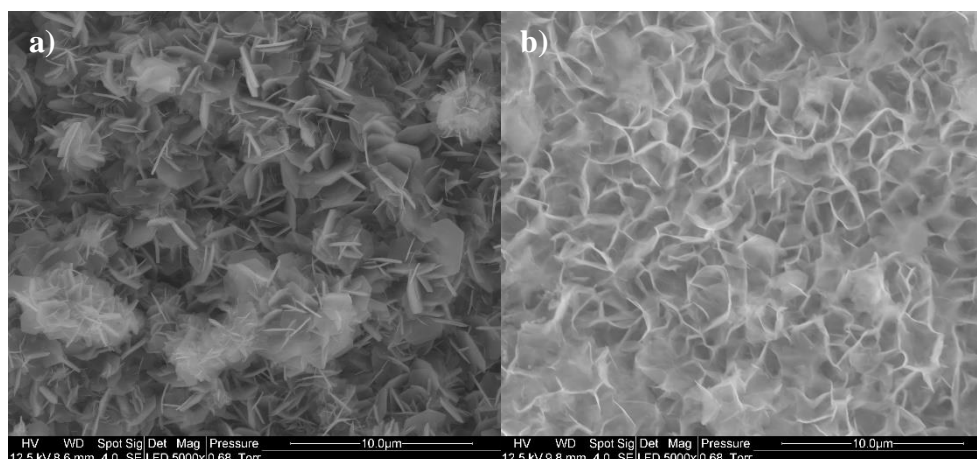


Figure 83 : Dépôt de zinc sur a) les billes ZnO/ γ -Al₂O₃ et b) les billes Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃

Les billes Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ sont également moins efficaces que les billes non modifiées pour la désinfection de l'air.

L'absence d'action de l'argent sur les 2 matériaux composites en contenant à 0,4 m/s, peut être liée au temps de contact entre l'argent et les contaminants. L'action de l'argent, métallique ou ionique, dans l'air est une réaction de surface. Par conséquent il faut un contact direct entre le dépôt d'argent, qui est épars sur la surface, et les microorganismes mais également un temps de contact suffisant pour qu'il y ait interaction chimique entre les microorganismes et l'argent [Faust et Aly, 1998 ; Qing et al, 2018].

De plus, cela indique qu'en tant que filtre mécanique, les billes Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ sont moins efficaces que les billes γ-Al₂O₃. Il est possible que cela soit dû à la couche de phosphate d'aluminium qui est le dépôt recouvrant de façon homogène et totale les billes Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃.

Les billes ZnO/γ-Al₂O₃ ont quant à elles une décroissance comparable à celles des billes γ-Al₂O₃. Il n'y a donc pas à 0,4 m/s d'impact spécifique des structures hexagonales d'oxyde de zinc sur la décroissance microbienne au sein de l'unité pilote.

Quant aux billes MnO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃, elles demeurent plus efficaces que les billes γ-Al₂O₃ puisqu'elles permettent l'inactivation de 95% des bioaérosols initialement présents en 50 minutes contre 1 h 10 pour les billes γ-Al₂O₃. Cependant la différence d'efficacité est moins marquée que lors des essais à 0,2 m/s et est peu significative au regard de l'erreur de mesure. De plus, les billes MnO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ mettent plus de temps à atteindre 5 % de la population microbienne initiale à une vitesse de 0,4m/s qu'à 0,2 m/s malgré un nombre de passage au travers du matériau plus important. Cette diminution de l'efficacité est attribuable aux mécanismes de l'action germicide des billes MnO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ qui reposent sur une réaction chimique surfacique. Ces matériaux agiraient grâce à leur capacité à générer des espèces réactives de l'oxygène (ROS : reactive oxygen species) produisant un stress oxydatif sur les cellules microbiennes [Alarifi et al, 2017 ; Stefanescu et al, 2009]. Comme le temps de contact continu (c'est-à-dire le temps qu'une portion d'air passe au contact d'un porte-échantillons contenant des matériaux actifs) diminue quand la vitesse linéaire de l'air augmente, les mécanismes nécessitant un temps de contact pour fonctionner sont défavorisés.

III.3.5 Comportement des matériaux avec une vitesse linéaire d'air de 0,7 m/s

Les résultats obtenus lors des essais réalisés avec une vitesse linéaire de 0,7 m/s sont présentés en Figure 84 et en Tableau 27.

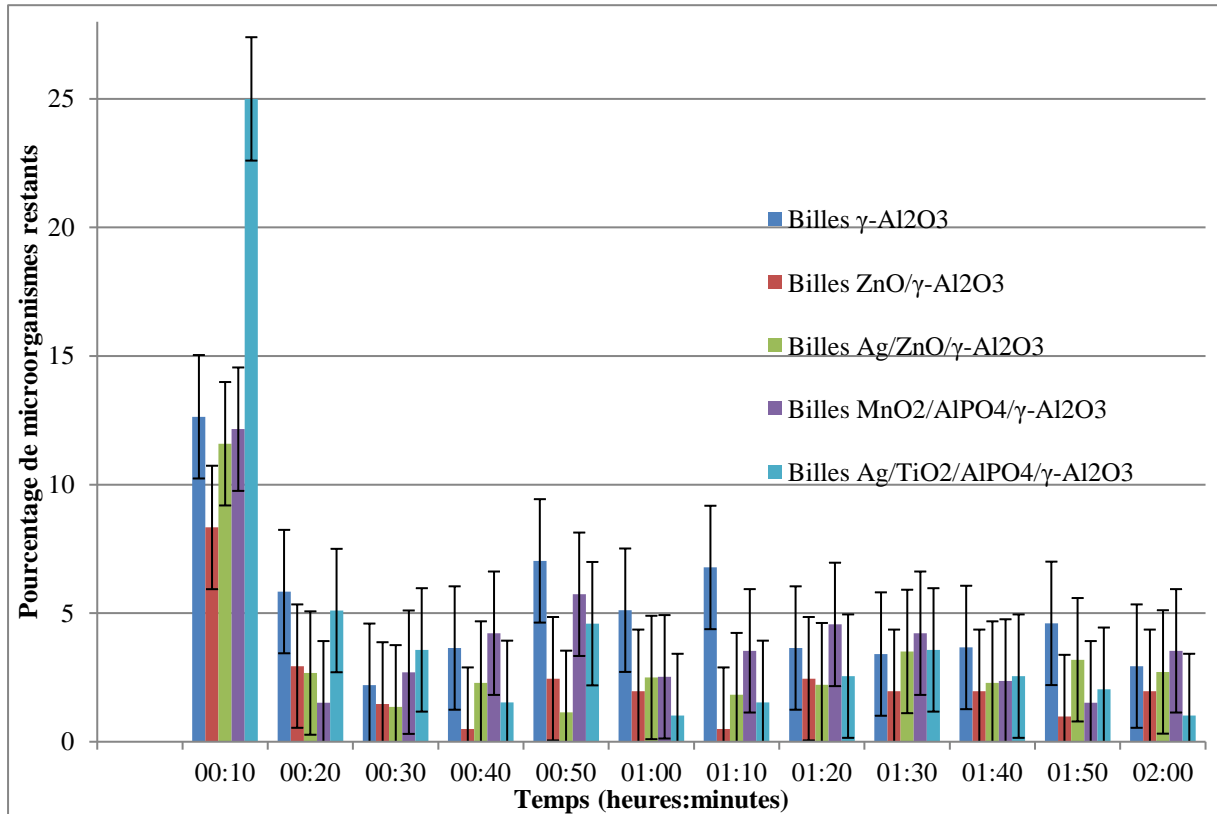


Figure 84 : Comportement des matériaux dans l'unité pilote, $v = 0,7$ m/s, $n=3$

Tableau 27 : Temps nécessaires aux matériaux pour nettoyer l'air circulant quand $v = 0,7$ m/s (temps exprimé en heure:minutes), en considérant la barre supérieure de la marge d'erreur

	Temps pour atteindre 90% d'élimination	Temps pour atteindre de façon stable 95 % d'élimination
Billes γ -Al ₂ O ₃	00:20	-
Billes ZnO/ γ -Al ₂ O ₃	00:20	00:30
Billes Ag/ZnO/ γ -Al ₂ O ₃	00:20	-
Billes MnO ₂ /AlPO ₄ / γ -Al ₂ O ₃	00:20	-
Billes Ag/TiO ₂ /AlPO ₄ / γ -Al ₂ O ₃	00:20	01:40

Lors des essais à 0,7 m/s, tous les matériaux ont atteint 90% de diminution de concentration microbienne au bout de vingt minutes d'essai. Une différence de comportement existe néanmoins entre les matériaux hors billes d'oxyde de zinc et d'alumine, tant dans la décroissance que dans la capacité à atteindre de façon stable 95% d'inactivation des bioaérosols.

A 0,7 m/s, les matériaux utilisant des réactions chimiques de surface comme les billes Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ et les billes MnO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ sont moins efficaces que les matériaux à base d'oxyde de zinc. En effet, malgré des décroissances plutôt rapides (même si les billes Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ ont un début de décroissance moins rapide que les autres composés), les billes MnO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ n'atteignent pas 95% d'inactivation de façon stable tandis que les billes Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ y arrivent après 1h40 d'essai. Cette instabilité à maintenir un air propre malgré une décroissance rapide jusque sous la barre des 5% de microorganismes restants peut indiquer un phénomène de relargage. Des microorganismes ont pu se déposer sur la surface des billes sans pour autant entrainer leur mort puis être ré-aérosolisés par la circulation d'air imposée dans l'unité pilote. Dans le cadre de la désinfection de l'air ce comportement, également observé avec les billes non modifiées de γ-Al₂O₃, est problématique et ces matériaux ne semblent pas adaptés, à cette vitesse, au traitement de l'air.

Les billes ZnO/γ-Al₂O₃ sont les billes les plus performantes à 0,7 m/s alors qu'elles ne l'étaient pas lors des essais à plus faible vitesse. Ces changements d'efficacité relative des matériaux en fonction de la vitesse indiquent que les informations obtenues par les tests statiques ne sont pas suffisantes pour déterminer le potentiel germicide d'un matériau dont l'application visée est la désinfection en conditions dynamiques de l'air d'intérieur. De plus, cela souligne que plusieurs types de comportements dépendants de la vitesse existent et que des tests menés avec de l'air ambiant en appliquant une vitesse ne sont pas forcément représentatifs du comportement des matériaux avec une vitesse d'air différente.

Finalement, à cette vitesse (0,7 m/s), l'abattement de 95% de la population microbienne initiale est obtenu en vingt voire trente minutes. Ainsi, l'application d'un protocole de suivi sur deux heures est donc en limite de pertinence pour étudier la décroissance de la concentration microbienne au sein de l'unité pilote. C'est pourquoi un protocole sur une durée de quarante minutes de l'essai est mis en place pour les essais à plus haute vitesse.

III.3.6 Comportement des matériaux avec une vitesse linéaire d'air de 1 m/s

Les résultats des tests menés en appliquant une vitesse linéaire d'un mètre par seconde et le protocole de 40 minutes sont exposés en Figure 85. Sur cette période le nombre d'échantillonnage est identique au protocole sur 2h. Ainsi l'erreur est également la même, soit une erreur absolue estimée de 2,4 sur l'évolution du pourcentage de microorganismes. Par ailleurs, comme le temps d'essai est plus resserré et que les matériaux n'atteignent pas 95 % de diminution de façon stable pendant l'essai, les résultats d'inactivation de 90% de la concentration microbienne initiale seront considérés pour évaluer le potentiel germicide (Tableau 28).

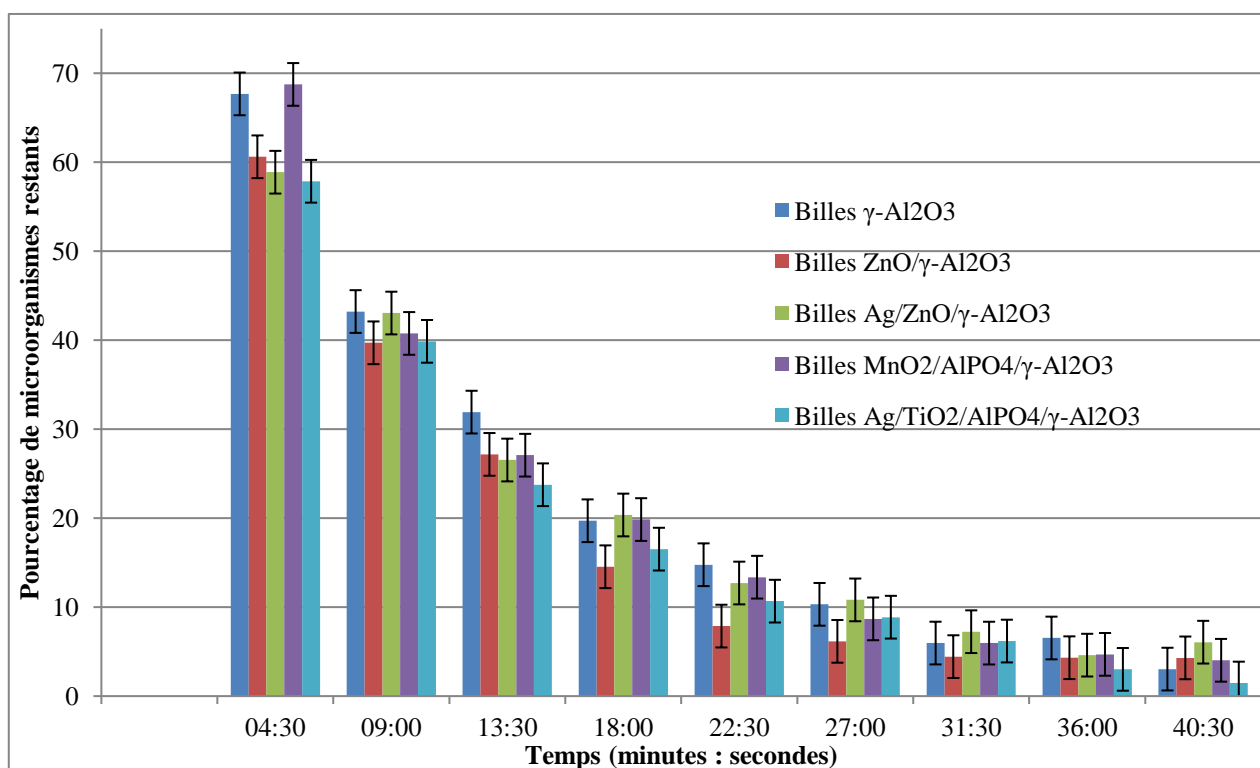


Figure 85 : Comportement des matériaux dans l'unité pilote, $v \in [1,0-1,2]$ m/s, $n=3$

Les billes ZnO/ γ -Al₂O₃ atteignent 90% d'élimination de la population microbienne initiale en 27 minutes, plus rapidement que tous les autres matériaux testés qui nécessitent pour le même taux d'élimination 31 minutes et 30 secondes. De plus, la décroissance du nombre de microorganismes aéroportés est globalement plus rapide avec les billes ZnO/ γ -Al₂O₃. Cette meilleure efficacité relative à haute vitesse est en accord avec l'hypothèse d'un mécanisme dépendant de la vitesse d'air. Les billes Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃ n'ont cependant pas la même efficacité malgré la présence d'oxyde de zinc à leur surface, ce qui est probablement lié à la différence de structure du dépôt d'oxyde de zinc développée en [III.3.4](#).

A 1 m/s, il semble que le temps de contact soit insuffisant pour que l'argent ou les radicaux produits par le manganèse de dioxyde puissent réagir avec les microorganismes aéroportés, ce qui explique que ces matériaux se comportent comme les billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ non modifiées.

Tableau 28 : Temps nécessaires aux matériaux pour nettoyer l'air circulant quand $v \in [1,0-1,2]$ m/s (temps exprimé en minutes:secondes), en considérant la barre supérieure de la marge d'erreur

	Temps pour atteindre 90% d'élimination
Billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	31:30
Billes ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	27:00
Billes Ag/ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	31:30
Billes MnO ₂ /AlPO ₄ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	31:30
Billes Ag/TiO ₂ /AlPO ₄ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	31:30

III.3.7 Comportement des matériaux avec une vitesse linéaire d'air de 2 m/s

Les résultats des tests menés à 2 m/s, exposés en Figure 86, sont similaires à ceux des tests menés à 1 m/s.

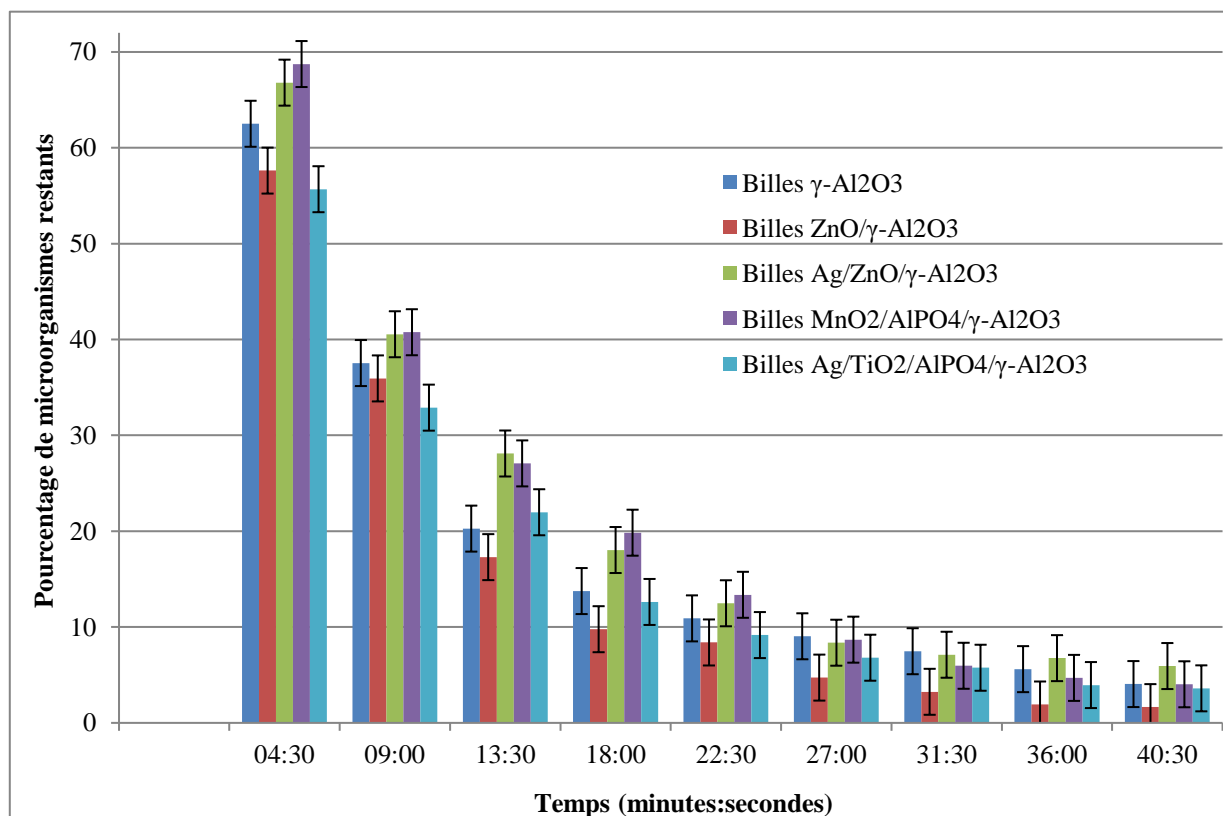


Figure 86 : Comportement des matériaux dans l'unité pilote, $v \in [2,0-2,2]$ m/s, n=3

En effet, les billes ZnO/ γ -Al₂O₃ sont toujours les plus performantes en atteignant 90% d'inactivation après 27 minutes, en même temps que les billes Ag/TiO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ quand les autres matériaux atteignent ce résultat ultérieurement. De plus les billes ZnO/ γ -Al₂O₃ sont les seules à atteindre 95% d'inactivation après 36 minutes d'essai.

Deux éléments retiennent l'attention quant aux résultats obtenus en appliquant une vitesse linéaire d'air de 2,0 - 2,2 m/s. D'une part, les billes ZnO/ γ -Al₂O₃ atteignent 90% d'inactivation au même moment que la vitesse soit de 1 ou de 2 m/s ; d'autre part, augmenter la vitesse permet d'arriver à traiter l'air et à obtenir un retrait de 95% des microorganismes initialement présents pendant la durée de l'essai.

III.3.8 Comportement des matériaux avec une vitesse linéaire d'air de 4 m/s

Les résultats obtenus avec la vitesse maximale ($v \in [4,0-4,2]$ m/s) sont présentés en Figure 87.

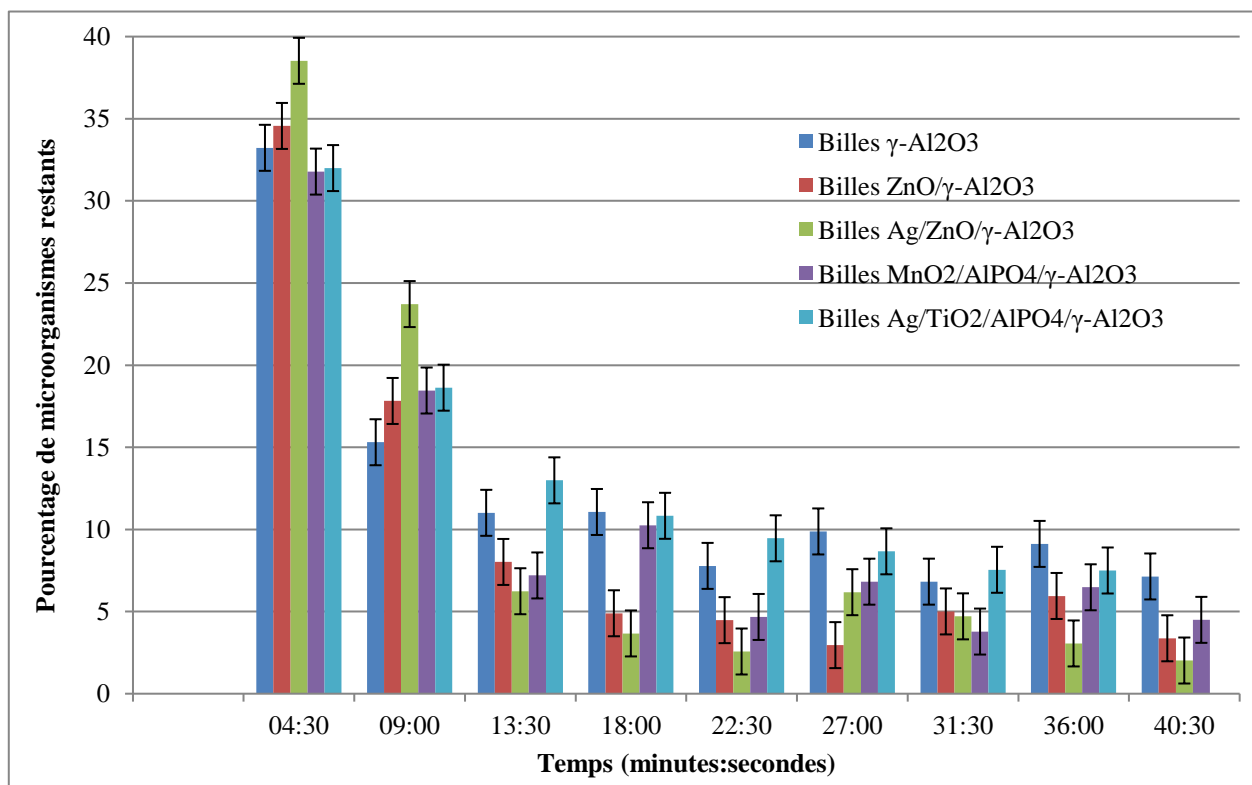


Figure 87 : Comportement des matériaux dans l'unité pilote, $v \in [4,0-4,2]$ m/s, n=3

Chapitre III : Propriétés physico-chimiques et potentiel germicide des matériaux développés

Bien que les billes Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃ et ZnO/ γ -Al₂O₃ ne soient pas plus performantes que les autres matériaux testés pendant les dix premières minutes de l'essai, elles sont les premières à atteindre de façon stable 90% d'inactivation après 13 minutes et 30 secondes. Les résultats des billes Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃ sont étonnants étant donné leurs résultats à 1 et 2 m/s. Cependant, tous les essais menés avec ces billes et cette vitesse ont obtenu ces résultats et il est possible que ces billes présentent un mécanisme de dommage mécanique visible à partir d'une vitesse plus élevée que pour les billes ZnO/ γ -Al₂O₃. À haute vitesse, les composites avec de l'oxyde de zinc permettent une meilleure désinfection de l'air que les billes Ag/TiO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ et que les billes MnO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ dont l'efficacité semble surtout s'exprimer aux vitesses plus faibles. Les billes non modifiées quant à elles atteignent un palier entre 6 et 13% de la population microbienne initiale et après 13 minutes 30 de décroissance, la concentration de bioaérosols demeurant dans cet intervalle de valeurs.

III.3.9 Synthèse de l'évaluation du potentiel anti microbien des matériaux

Le Tableau 29 résume quels matériaux sont les plus performants pour la décontamination de l'air pour chaque vitesse testée.

Tableau 29 : Matériaux les plus performants en conditions dynamiques en fonction de la vitesse linéaire d'air appliquée

Matériaux les plus performants	
0,2 m/s	Billes MnO ₂ /AlPO ₄ / γ -Al ₂ O ₃
0,4 m/s	Billes MnO ₂ /AlPO ₄ / γ -Al ₂ O ₃
0,7 m/s	Billes ZnO/ γ -Al ₂ O ₃
1,0-1,2 m/s	Billes ZnO/ γ -Al ₂ O ₃
2,0-2,2 m/s	Billes ZnO/ γ -Al ₂ O ₃
4,0-4,2 m/s	Billes Ag/ZnO/ γ -Al ₂ O ₃
	Billes ZnO/ γ -Al ₂ O ₃

Des essais menés sur l'unité pilote ressort la différence entre les résultats obtenus en tests statiques et en tests dynamiques ainsi que l'impact de la vitesse d'air sur les performances comparées

Chapitre III : Propriétés physico-chimiques et potentiel germicide des matériaux développés

des matériaux. De fait, à 0,2 et 0,4 m/s, les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont, parmi les matériaux testés dans cette étude, les plus à même de désinfecter l'air. Cependant, à partir de 0,7 m/s les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (et occasionnellement aussi les billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) deviennent le matériau le plus efficace. Or, les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'ont montré aucune capacité inhibitrice ou germicide lors des tests menés en conditions statiques. Pourtant, pour 4 des 6 vitesses testées, ces billes sont le matériau le plus performant. Cela indique d'abord que les tests en conditions dynamiques apportent de nouvelles informations. La réalisation de tests en conditions dynamiques en phase gazeuse est donc indispensable pour apprécier le potentiel antimicrobien de matériaux dédiés au traitement de l'air. De plus, ces informations données par les tests dynamiques doivent être lues au regard des vitesses appliquées. En effet, selon les vitesses d'application visées, le matériau le plus performant ne sera pas forcément le même. Aujourd'hui, la plupart des techniques germicides de filtration de l'air à base de matériaux fonctionnent avec des réactions chimiques de surface, comme les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ce choix est pertinent si la vitesse de traitement est adaptée à ces matériaux mais ça ne l'est pas si les vitesses sont trop importantes.

L'unité pilote développée par le C2MA a l'avantage de permettre de travailler avec de l'air ambiant et d'évaluer en temps réel l'évolution de la population microbienne en son sein. Cependant, il ne permet pas la discrimination des différents types de microorganismes et par conséquent il ne permet pas de savoir si les matériaux développés sont plus efficaces sur certains types de microorganismes. Pour étudier cet aspect, les matériaux étant ressortis comme les plus prometteurs des essais sur l'unité pilote du C2MA, à savoir les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ont été testés sur une autre unité de tests.

Conclusion

Dans ce chapitre, les matériaux développés ont été caractérisés par des analyses physico-chimiques et ils ont été soumis à deux tests d'évaluation de potentiel germicide.

Les matériaux synthétisés ont tous montré des structures et des propriétés différentes. La caractérisation physico-chimique a dans un premier temps permis de confirmer la composition des matériaux et d'étudier leur surface. La surface la plus remarquable est celle des billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui est constituée de lames hexagonales intercalées les unes avec les autres, formant comme des roses des sables.

Deux tests radicalement différents ont permis d'étudier les propriétés germicides des matériaux synthétisés. Les tests de zone d'inhibition sont des tests en conditions statiques avec des suspensions aqueuses de microorganismes. Ces tests, réalisés avec deux types de bactéries et un champignon filamenteux, ont montré un potentiel germicide pour les billes $\text{Ag/TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, les billes $\text{Ag/ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En particulier, selon ces tests, les billes $\text{Ag/TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont les plus performantes pour inhiber la croissance microbienne et inactiver les microorganismes.

Cependant, les tests menés avec de l'air ambiant en conditions dynamiques dans l'unité pilote développée pour tester les matériaux dans des conditions réalistes d'utilisation, les résultats obtenus sont très différents des observations réalisées en conditions statiques. En effet, les billes $\text{Ag/TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ag/ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ne présentent pas d'efficacité germicide remarquable et ce peu importe la vitesse d'air appliquée. Il semble donc qu'il n'y a pas d'action germicide de l'argent lors du traitement de l'air en conditions dynamiques. Les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ manifestent quant à elles des capacités germicides spécifiques en conditions dynamiques lorsque la vitesse linéaire d'air appliquée est faible (0,2 – 0,4 m/s). Enfin, les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ semblent posséder une action spécifique visible uniquement lors des tests en conditions dynamiques. Lors des tests menés à des vitesses supérieures ou égales à 0,7 m/s, ce sont ces billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui ont été les plus performantes des billes testées. Les fortes différences entre les résultats des tests de zone d'inhibition et les résultats obtenus en conditions dynamiques indiquent qu'un test en conditions statiques comme le test de zone d'inhibition n'est pas suffisant pour déterminer le potentiel germicide des matériaux pour le traitement des bioaérosols.

Au vu des résultats obtenus lors des tests dynamiques, les billes $\text{Ag/TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et les billes $\text{Ag/ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont été écartées car elles ne présentent pas d'intérêt pour le traitement de l'air intérieur. Pour approfondir la compréhension des mécanismes engagés et du fonctionnement des billes ayant une activité antimicrobienne en conditions dynamiques dans l'air, des tests en conditions dynamiques en système ouvert ont été réalisés sur les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et sur les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, qui apparaissent comme les matériaux les plus prometteurs suite aux essais en système sans apport d'air contaminé.

Références

- Alarifi, Saud, Daoud Ali et Saad Alkahtani. « Oxidative Stress-Induced DNA Damage by Manganese Dioxide Nanoparticles in Human Neuronal Cells ». *BioMed Research International* 2017 (2017): 5478790. <https://doi.org/10.1155/2017/5478790>.
- Azam, Ameer, Arham S Ahmed, Mohammad Oves, Mohammad S Khan, Sami S Habib et Adnan Memic. « Antimicrobial activity of metal oxide nanoparticles against Gram-positive and Gram-negative bacteria: a comparative study ». *International Journal of Nanomedicine* 7 (2012): 6003-9. <https://doi.org/10.2147/IJN.S35347>.
- Baruah, Sunandan et Joydeep Dutta. « Hydrothermal growth of ZnO nanostructures ». *Science and Technology of Advanced Materials* 10, n° 1 (1^{er} janvier 2009): 013001. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/10/1/013001>.
- Brochen, Stéphane. « Propriétés électriques du ZnO monocristallin », 2012.
- Chen, Zheng, Zhiwei Shan, M. S. Cao, Lei Lu et Scott X. Mao. « Zinc Oxide Nanotetrapods ». *Nanotechnology* 15, n° 3 (janvier 2004): 365–369. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/3/023>.
- Cherian, Elsa, Arya Rajan et Dr. Baskar Gurunathan. « Synthesis of manganese dioxide nanoparticles using co-precipitation method and its antimicrobial activity » *International Journal of Modern Science and Technology* 01 (Avril 2016): 17-22.
- Cordero, Rafael López, Fransisco-Javier Gil Llambías, José María Palacios, José Luis García Fierro et Antonio López Agudo. « Surface changes of alumina induced by phosphoric acid impregnation ». *Applied Catalysis* 56, n° 1 (1^{er} janvier 1989): 197-206. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80169-4](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80169-4).
- Dunford, Nurhan Turgut. *Food and Industrial Bioproducts and Bioprocessing*. John Wiley & Sons, 2012.
- Erjaee, Hoda, Hamid Rajaian et Saeed Nazifi. « Synthesis and Characterization of Novel Silver Nanoparticles Using Chamaemelum Nobile Extract for Antibacterial Application ». *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 8, n° 2 (mai 2017): 025004. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aa690b>.

Chapitre III : Propriétés physico-chimiques et potentiel germicide des matériaux développés

- Fateixa, Sara, Márcia C. Neves, Adelaide Almeida, João Oliveira et Tito Trindade. « Anti-fungal activity of SiO₂/Ag₂S nanocomposites against *Aspergillus niger* ». *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 74, n° 1 (1 novembre 2009): 304-8. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.07.037>.
- Faust, Samuel D. et Osman M. Aly. *Chemistry of Water Treatment*, Second Edition. CRC Press, 1998.
- Fayaz, Amanulla Mohammed, Kulandaivelu Balaji, Morukattu Girilal, Ruchi Yadav, Pudupalayam Thangavelu Kalaichelvan et Ramasamy Venketesan. « Biogenic synthesis of silver nanoparticles and their synergistic effect with antibiotics: a study against gram-positive and gram-negative bacteria ». *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 6, n° 1 (1^{er} février 2010): 103-9. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2009.04.006>.
- Ghorbani, Hamid Reza et Saeid Soltani. « Antibacterial Effects of Silver Nanoparticles on *Escherichia Coli* and *Bacillus Subtilis* ». *Oriental Journal of Chemistry* 31, n° 1 (28 mars 2015): 341-44.
- Goldys, Ewa M., et Krystyna Drozdowicz-Tomsia. « Gold and Silver Nanowires for Fluorescence Enhancement ». Dans *Nanowires*. Abbas A. Hashim, 2011. <https://doi.org/10.5772/16330>.
- Gutarowska, Beata, Justyna Skora, Katarzyna Zduniak et Daria Rembisz. « Analysis of the sensitivity of microorganisms contaminating museums and archives to silver nanoparticles ». *International Biodeterioration & Biodegradation* 68 (1^{er} mars 2012): 7-17. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2011.12.002>.
- He, Chun, Qi Chen, Maxim Yarmolenko, Alexander Rogachev, Dzmitry Piliptsov, Xiaohong Jiang et Aleksandr Rogachev. « Structure and antibacterial activity of PLA-based biodegradable nanocomposite coatings by electron beam deposition from active gas phase ». *Progress in Organic Coatings* 123 (7 septembre 2018): 282-91. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.02.030>.
- Hussain, Shina, Diann Andrews et Bruce C. Hill. « Exposure of *Bacillus Subtilis* to Silver Inhibits Activity of Cytochrome c Oxidase in Vivo via Interaction with SCO, the CuA Assembly Protein ». *Metallomics* 10, n° 5 (23 mai 2018): 735-44. <https://doi.org/10.1039/C7MT00343A>.
- Jayandran, M., Manar Muhamed Haneefa et Vinothini Balasubramanian. « Green Synthesis and Characterization of Manganese Nanoparticles Using Natural Plant Extracts and Its Evaluation of Antimicrobial Activity - ». *Journal of Applied Pharmaceutical Science* 5, n° 12 (2015): 105-10. <https://doi.org/10.7324/JAPS.2015.501218>.

Chapitre III : Propriétés physico-chimiques et potentiel germicide des matériaux développés

- Kędziora, Anna, Mateusz Speruda, Eva Krzyżewska, Jacek Rybka, Anna Łukowiak et Gabriela Bugla-Płoskońska. « Similarities and Differences between Silver Ions and Silver in Nanoforms as Antibacterial Agents ». *International Journal of Molecular Sciences* 19, n° 2 (2 février 2018). <https://doi.org/10.3390/ijms19020444>.
- Klasen, Henk J. « A historical review of the use of silver in the treatment of burns. Part I early uses ». *Burns* 30 (2000): 1-9.
- Kumar, Rajesh, Omar Al-Dossary, Girish Kumar et Ahmad Umar. « Zinc Oxide Nanostructures for NO₂ Gas–Sensor Applications: A Review ». *Nano-Micro Letters* 7, n° 2 (1^{er} avril 2015): 97-120. <https://doi.org/10.1007/s40820-014-0023-3>.
- Kuo, Chung-Hao, Islam M. Mosa, Altug S. Poyraz, Sourav Biswas, Abdelhamid M. El-Sawy, Wenqiao Song, Zhu Luo et al. « Robust Mesoporous Manganese Oxide Catalysts for Water Oxidation ». *ACS Catalysis* 5, n° 3 (6 mars 2015): 1693-99. <https://doi.org/10.1021/cs501739e>.
- Li, Wen-Ru, Ting-Li Sun, Shao-Lu Zhou, Yong-Kai Ma, Qing-Shan Shi, Xiao-Bao Xie et Xiao-Mo Huang. « A comparative analysis of antibacterial activity, dynamics, and effects of silver ions and silver nanoparticles against four bacterial strains ». *International Biodeterioration & Biodegradation* 123 (1 septembre 2017): 304-10. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.07.015>.
- Lignell, Ulla. « Characterization of microorganisms in indoor environments », 2008. <http://www.julkari.fi/handle/10024/78042>.
- Lupan, Oleg, Lee Chow et Guangyu Chai. « A single ZnO tetrapod-based sensor ». *Sensors and Actuators B: Chemical* 141, n° 2 (7 septembre 2009): 511-17. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.07.011>.
- Ma, Li-An et Tailiang Guo. « Morphology control and improved field emission properties of ZnO tetrapod films deposited by electrophoretic deposition ». *Ceramics International* 39, n° 6 (1 août 2013): 6923-29. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.02.027>.
- Marakova, Nela, Petr Humpolíček, Věra Kašpárková, Zdenka Capáková, Lenka Martinková, Patrycja Bober, Miroslava Trchová et Jaroslav Stejskal. « Antimicrobial activity and cytotoxicity of cotton fabric coated with conducting polymers, polyaniline or polypyrrole, and with deposited silver nanoparticles ». *Applied Surface Science* 396 (5 novembre 2016).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.024>.

Mora-Fonz, David, Tomas Lazauskas, Matthew R. Farrow, C. Richard A. Catlow, Scott M. Woodley et Alexey A. Sokol. « Why Are Polar Surfaces of ZnO Stable? » *Chemistry of Materials* 29, n° 12 (27 juin 2017): 5306-20. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01487>.

Ogunyemi, Solabomi Olaitan, Feng Zhang, Yasmine Abdallah, Muchen Zhang, Yanli Wang, Guochang Sun, Wen Qiu et Bin Li. « Biosynthesis and characterization of magnesium oxide and manganese dioxide nanoparticles using *Matricaria chamomilla* L. extract and its inhibitory effect on *Acidovorax oryzae* strain RS-2 ». *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology* 47, n° 1 (4 décembre 2019): 2230-39. <https://doi.org/10.1080/21691401.2019.1622552>.

Panáček, Aleš, Milan Kolář, Renata Večeřová, Robert Prucek, Jana Soukupová, Vladimír Kryštof, Petr Hamal, Radek Zbořil et Libor Kvítek. « Antifungal activity of silver nanoparticles against *Candida* spp. » *Biomaterials* 30, n° 31 (1^{er} octobre 2009): 6333-40. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.07.065>.

Pandey, Manju, Prabhash Mishra, Debdulal Saha, K. Sengupta et S. S. Islam. « Development of Commercial Trace Moisture Sensor: A Detailed Comparative Study on Microstructural and Impedance Measurements of Two Phases of Alumina ». *Electronic Materials Letters* 10, n° 2 (1^{er} mars 2014): 357-62. <https://doi.org/10.1007/s13391-013-2196-1>.

Pietrobon, Brendan, Matthew McEachran et Vladimir Kitaev. « Synthesis of Size-Controlled Faceted Pentagonal Silver Nanorods with Tunable Plasmonic Properties and Self-Assembly of These Nanorods ». *ACS Nano* 3, n° 1 (27 janvier 2009): 21-26. <https://doi.org/10.1021/nn800591y>.

Qing, Yun'an, Lin Cheng, Ruiyan Li, Guancong Liu, Yanbo Zhang, Xiongfeng Tang, Jincheng Wang, He Liu et Yanguo Qin. « Potential antibacterial mechanism of silver nanoparticles and the optimization of orthopedic implants by advanced modification technologies ». *International Journal of Nanomedicine* 13 (5 juin 2018): 3311-27. <https://doi.org/10.2147/IJN.S165125>.

Rackauskas, Simas, Kimmo Mustonen, Terhi Järvinen, Marco Mattila, Olga Klimova, Hua Jiang, Oleg Tolochko, Harri Lipsanen, Esko I. Kauppinen et Albert G. Nasibulin. « Synthesis of ZnO Tetrapods for Flexible and Transparent UV Sensors ». *Nanotechnology* 23, n° 9 (février 2012): 095502. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/9/095502>.

Chapitre III : Propriétés physico-chimiques et potentiel germicide des matériaux développés

Rai, Mahendra, Alka Yadav et Aniket Gade. « Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials ». *Biotechnology Advances* 27, n° 1 (1^{er} janvier 2009): 76-83.

<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2008.09.002>.

Stefanescu, Diana M., Ali Khoshnan, Paul Patterson et Janet Hering. « Neurotoxicity of manganese oxide nanomaterials ». *J. Nanopart. Res.* 11 (1^{er} novembre 2009). <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9554-1>.

Thommes, Matthias, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol et Kenneth S.W. Sing. « Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) ». *Pure and Applied Chemistry* 87, n° 9-10 (2015): 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

Wang, Haibo, Minji Wang, Xinming Yang, Xiaohan Xu, Quan Hao, Aixin Yan, Menglong Hu, Ryszard Lobinski, Hongyan Li et Hongzhe Sun. « Antimicrobial Silver Targets Glyceraldehyde-3-Phosphate Dehydrogenase in Glycolysis of E. Coli ». *Chemical Science* 10, n° 30 (31 juillet 2019): 7193-99. <https://doi.org/10.1039/C9SC02032B>.

Yan, Luting, Ashraf Uddin et Haiwei Wang. « ZnO Tetrapods: Synthesis and Applications in Solar Cells ». *Nanomaterials and Nanotechnology* 5 (30 juin 2015). <https://doi.org/10.5772/60939>.



Chapitre IV : Évaluation du potentiel germicide en système dynamique ouvert

IV.1 Tests en conditions dynamiques avec biocollecteur par impaction solide	165
IV.1.1 Etude du système de traitement photocatalytique	165
IV.1.2 Etude des billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	170
IV.2 Tests en conditions dynamiques avec rideau d'air	175
IV.2.1 Courbes de décroissance	175
IV.2.2 Estimation de l'efficacité de traitement	176
IV.3 Hypothèses établies sur les mécanismes d'action des matériaux actifs appliqués	179
IV.3.1 Billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	179
IV.3.2 Billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	185
IV.3.3 Billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	187
Conclusion	189
Références	190

Chapitre IV : Évaluation du potentiel germicide en système dynamique ouvert

Les résultats expérimentaux exposés dans le [chapitre III](#) ont mis en évidence l'existence de fortes capacités germicides des composites $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans l'air en conditions dynamiques.

Ce chapitre présente les essais de potentiel germicide réalisés à l'échelle semi-industrielle afin de tester ces matériaux prometteurs. Une discussion générale est également présentée à la fin de ce chapitre. Elle porte sur les mécanismes d'action de tous les matériaux étudiés pour leurs propriétés germicides dans les chapitres III et IV

IV.1 Tests en conditions dynamiques avec biocollecteur par impaction solide

Les tests en conditions dynamiques avec le biocollecteur par impaction solide ont été réalisés d'abord sur une installation dont le fonctionnement est basé sur un traitement photocatalytique. Le matériau actif de cette installation est une poudre nanométrique d'oxyde de zinc. L'installation a ensuite été modifiée pour accueillir les billes développées au sein du C2MA. Des essais ont ainsi été réalisés sur les billes non modifiées de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ainsi que sur les billes composites $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Lors de ces tests, un contrôle de la qualité chimique de l'air a également été effectué afin de vérifier si les matériaux émettaient ou non des molécules toxiques lors de leur fonctionnement. L'installation fonctionnait en circuit ouvert.

Ces essais ont été réalisés dans le cadre du projet NANOGUARD2AR, au sein de la société Ar Diagnostic à Faro (Portugal). L'installation pilote avec unité de traitement photocatalytique a été développée par le DIPE, un institut basé à Donetsk (Ukraine).

IV.1.1 Etude du système de traitement photocatalytique

L'efficacité d'abattement de l'unité photocatalytique avec une poudre d'oxyde de zinc comme matériau actif a été étudiée en faisant varier d'une part la vitesse de l'air et d'autre part l'intensité d'irradiation lumineuse via un contrôle du voltage des diodes UV. Le suivi des performances a été effectué par suivi des sous-produits (molécules et particules totales) et de l'activité germicide sur la

Chapitre IV : Évaluation du potentiel germicide en système dynamique ouvert

flore totale et les champignons. Le suivi des sous-produits est effectué pour vérifier que le fonctionnement des matériaux n'entraîne pas d'émission de composés nocifs pour la santé, qu'il s'agisse de molécules comme l'ozone et le monoxyde de carbone ou de particules fines capables de provoquer des inflammations des voies respiratoires.

Efficacité d'abattement de la flore totale

Une méthode d'analyse de la microflore différente de celles appliquées en chapitre III a été utilisée pour évaluer l'efficacité du procédé. Cette méthode, décrite en [II.4.3](#), est plus conventionnelle. Il s'agit de la mise en croissance des microorganismes sur boîte de Pétri grâce à un biocollecteur. Bien que plus orienté vers la croissance des bactéries, le milieu trypticase soja (TSA) permet la croissance de champignons filamenteux. Les résultats obtenus en impactant l'air sur un milieu propice à la croissance bactérienne sont exposés en Figure 88. Des champignons ont été observés sur les boîtes de Pétri incubées, il est donc possible de considérer que les résultats obtenus concernent la flore diverse présente dans l'air [[Shahamat et al, 1997](#) ; [Weissfeld et al, 2013](#)].

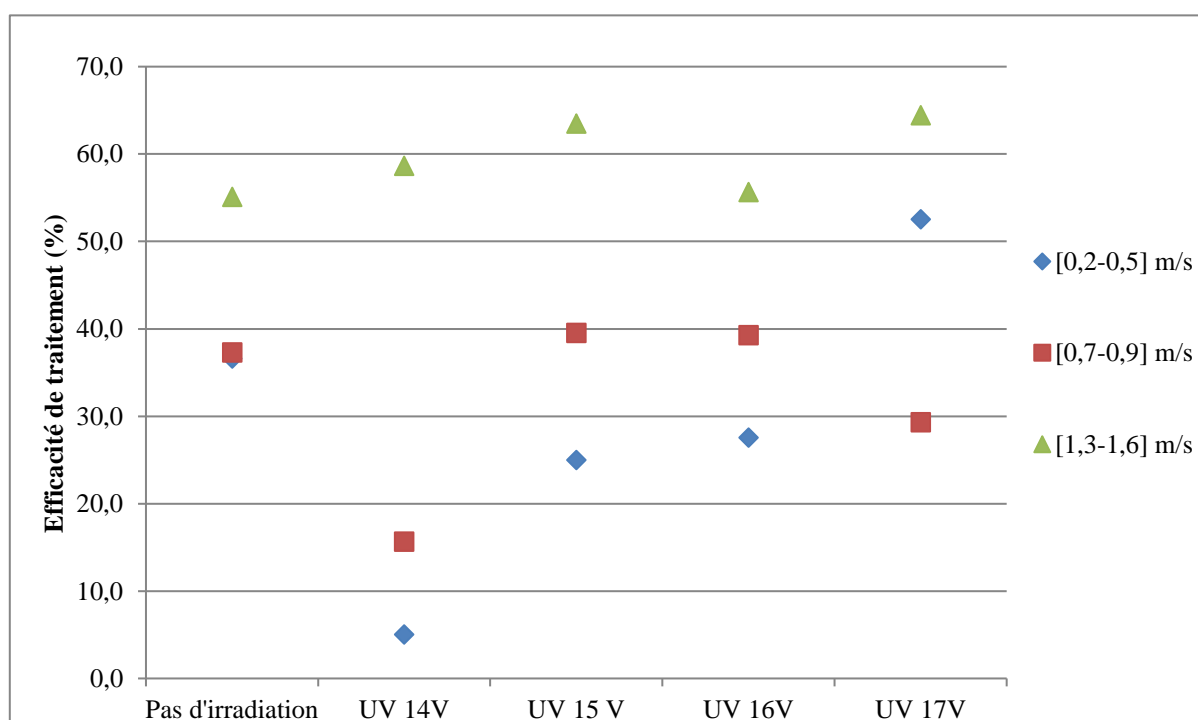


Figure 88 : Efficacité moyenne de traitement évaluée par croissance après impactation en milieu TSA
(Moyenne effectuée sur quatre échantillons pour chaque essai)

Sans irradiation, l'efficacité est sensiblement la même avec les deux premières vitesses testées mais elle augmente lors des essais à 1,3-1,6 m/s. Ces résultats sont compatibles avec la présence d'un mécanisme d'abrasion mécanique qui ne serait actif qu'à partir d'une vitesse-seuil.

Chapitre IV : Évaluation du potentiel germicide en système dynamique ouvert

L'analyse plus fine des résultats en fonction de la vitesse montre qu'à la plus haute vitesse testée, soit 1,3 - 1,6 m/s, l'efficacité de traitement dépend peu de l'irradiation lumineuse, ce qui suggère également que ce n'est pas l'action photocatalytique qui est l'action traitante principale vis-à-vis des bactéries à cette vitesse de flux d'air.

A plus faible vitesse, il y a une forte chute d'efficacité lors de l'irradiation par diodes UV alimentées à 14V, respectivement diminution par 2 de l'efficacité de traitement pour les vitesses moyennes et par 5 pour les faibles vitesses. Ce phénomène n'est pas visible lors des essais à la vitesse maximale, ce qui indiquerait la présence de deux mécanismes distincts en fonction de la vitesse. Lorsque l'irradiation est plus puissante, les résultats obtenus sont comparables avec ceux sans irradiation. L'action photocatalytique semble prendre le relais d'un autre type d'action antibactérienne qui serait visible sans irradiation.

Efficacité d'abattement des champignons filamenteux

Les résultats obtenus en impactant l'air en entrée et en sortie de l'unité de traitement sur un milieu de culture propice au développement des champignons filamenteux sont présentés en Figure 89.

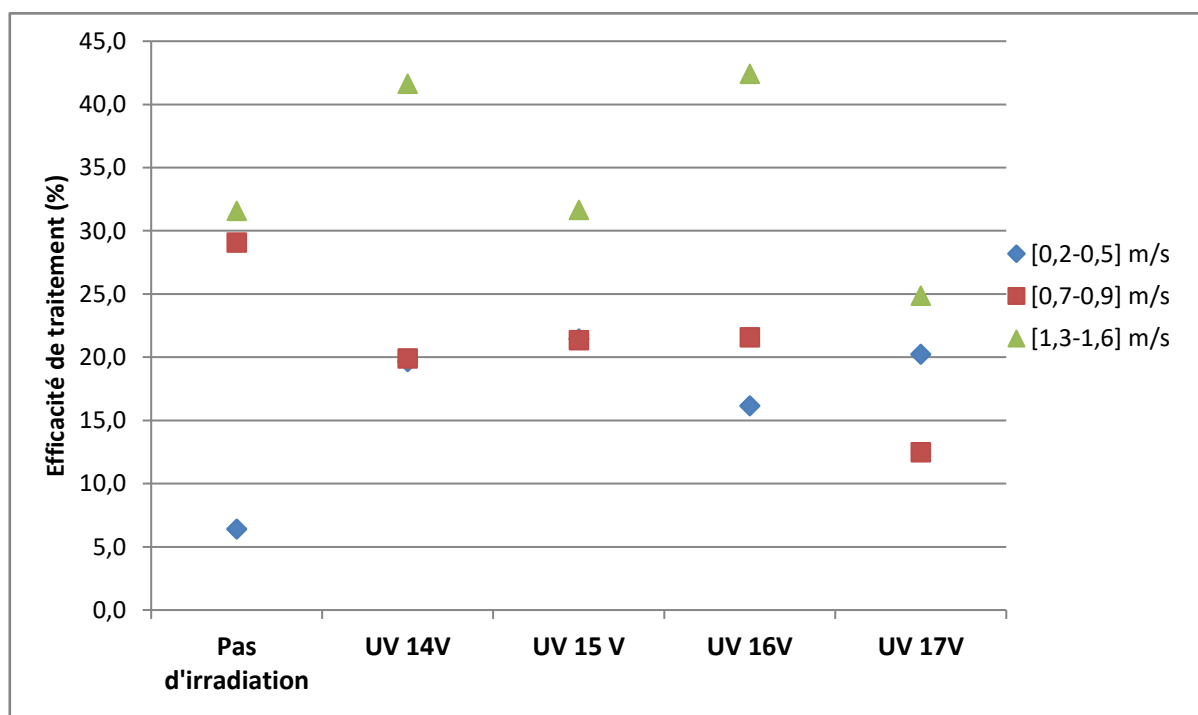


Figure 89 : Efficacité moyenne de traitement évaluée par croissance après impactation en milieu MEA (Moyenne effectuée sur quatre échantillons pour chaque essai)

La concentration initiale moyenne obtenue lors des essais avec le milieu MEA est de 590 UFC/m³, ce qui est inférieur à celle obtenue avec le milieu TSA qui est de 940 UFC/m³, ce qui indique que le milieu MEA est bien plus sélectif que le milieu TSA.

Chapitre IV : Évaluation du potentiel germicide en système dynamique ouvert

Concernant l'efficacité d'abattement, sans irradiation, la plus haute vitesse est à nouveau associée avec la plus grande efficacité de traitement. Cependant les tests à 0,7-0,9 m/s sans irradiation permettent d'atteindre une efficacité de traitement du même ordre.

A haute vitesse, l'efficacité semble être peu liée à la puissance d'irradiation. Les essais avec la puissance lumineuse maximale sont même plutôt moins efficaces que les autres. Ces résultats rejoignent ceux obtenus avec le milieu de culture TSA et tendent à indiquer que l'excitation lumineuse n'apporte pas d'effet positif à haute vitesse, ce qui est attribuable au fait que le temps de contact entre le matériau actif et les microorganismes aéroportés n'est pas suffisant pour qu'une action germicide ait lieu.

Aux vitesses de 0,2-0,5 m/s et 0,7-0,9 m/s, les résultats obtenus avec irradiation à sont très proches entre eux. Une différence apparaît néanmoins lors des essais avec une irradiation lumineuse de 17V. Les essais avec la plus faible vitesse de 0,2-0,5 m/s sont alors légèrement plus efficaces, ce qui est en accord avec un mécanisme d'action photocatalytique qui serait plus important aux plus faibles vitesses en raison du temps de contact plus élevé. Lors des essais sans irradiation, les essais à 0,7-0,9 m/s montrent une plus grande efficacité que ceux à 0,2-0,5 m/s. Aucun des essais menés aux deux plus faibles vitesses n'a néanmoins réussi à être aussi efficace que les essais pour lesquels une vitesse comprise entre 1,3 et 1,6 m/s a été appliquée. Contrairement aux résultats obtenus avec le milieu TSA plus favorable au développement bactérien, les tests avec le milieu MEA n'ont pas montré de chute de l'efficacité pour les tests avec une vitesse de 0,2-0,5 m/s lorsqu'une excitation lumineuse à 14V est employée.

Lors des deux séries d'essais, les tests menés à la plus haute vitesse (1,3-1,6 m/s) ont conduit aux meilleurs taux d'abattement. Au sein de ces tests, l'utilisation d'excitation par diodes UV pour activer le photocatalyseur qu'est l'oxyde de zinc ne démontre pas d'intérêt majeur (d'autant plus que cela représente une dépense énergétique supplémentaire dans le système de traitement). L'action mécanique semble donc conduire à de meilleurs taux d'abattement. De plus, les résultats des essais ne tendent pas à montrer de synergie entre l'action photocatalytique et l'action d'abrasion mécanique puisque les conditions optimales pour chacun de ces mécanismes s'excluent mutuellement.

De plus, il est à noter que l'efficacité de traitement est plutôt moindre sur les champignons filamenteux que sur la flore totale.

Evolution de la composition chimique de l'air

Lors des essais, les concentrations en dioxygène, en ozone et en composés organiques volatils (mesurées selon la méthode exposée en [II.4.3](#)) ne varient pas de façon significative. En revanche, la

Chapitre IV : Évaluation du potentiel germicide en système dynamique ouvert

concentration en monoxyde de carbone augmente de 0 à 0,3 ppm lors de l'utilisation d'excitation lumineuse UV. Cette valeur reste très en dessous des valeurs limites d'exposition professionnelle qui sont en France de 50 ppm [INRS, 2009]. De plus, lorsque la puissance des diodes UV augmente, la température au sein de l'installation augmente également jusqu'à atteindre 60°C lorsque les diodes UV sont alimentées à 17 V tandis que l'humidité relative diminue drastiquement, ce qui peut s'expliquer par la montée en température au sein du système

Evolution de la composition particulaire de l'air

Le Tableau 30 résume la diminution de la concentration des particules totales en fonction des paramètres testés.

Tableau 30 : Evolution relative de la concentration en particules totales en fonction de leur taille lors des essais avec le système de traitement photocatalytique, moyenne obtenue sur trois essais

Vitesse : [0,2 - 0,5] m/s	0,3 - 0,5 µm	0,5 - 1 µm	1 - 2,5 µm	2,5 - 5 µm	5 - 10 µm	> 10 µm
Sans UV	-1,8	-0,6	0	6	-8,5	-28,2
14 V	-17,9	-5,2	-5,6	-7	-14,2	-25,4
15 V	-22,3	-9,4	-9	-3,6	0	-14,2
16 V	-23,3	-10,7	-15,4	-9,8	-1,3	-43,8
17 V	-26,3	-9,3	-5,5	-6,3	-9,5	-42,2

Vitesse : [0,7 - 0,9] m/s	0,3 - 0,5 µm	0,5 - 1 µm	1 - 2,5 µm	2,5 - 5 µm	5 - 10 µm	> 10 µm
Sans UV	-4,2	-1,1	-2,1	1,5	-23,8	-54,5
14 V	-9,4	-6,5	-0,7	-10,5	-27,7	-41
15 V	-14,1	-8,9	-10	-7,6	-1,7	-60,8
16 V	-14,1	-9,2	2,4	-10,2	-23,9	-61,6
17 V	-22,5	-32,9	-29,3	-23,8	-25,3	-47,1

Vitesse ; [1,3 - 1,6] m/s	0,3 - 0,5 µm	0,5 - 1 µm	1 - 2,5 µm	2,5 - 5 µm	5 - 10 µm	> 10 µm
Sans UV	-8,4	-4,7	-9,7	-14,1	-39,6	-69
14 V	-11,5	-6,9	0,7	-19,1	-51,9	-73,2
15 V	-15,1	-7,8	-6	-11	-12,9	-22,3
16 V	-17,1	-4,5	6,1	-13,5	-49	-51,8
17 V	-12,6	-7	-7	-12,3	-26,4	-77,1

Chapitre IV : Évaluation du potentiel germicide en système dynamique ouvert

Ces valeurs sont obtenues en comparant le prélèvement fait au compteur de particules totales en entrée et en sortie de l'unité de traitement. Les valeurs négatives représentent donc un abattement tandis que les valeurs positives indiquent une augmentation de la concentration en particules totales lors du traitement. La concentration de particules totales de taille supérieure à 0,3 micromètres (qui est en moyenne de 28 millions de particules par m³ en entrée) a diminué pour chaque essai entre l'entrée et la sortie de l'unité de traitement.

L'efficacité d'abattement des particules de toutes tailles augmente avec la vitesse lorsqu'il n'y a pas d'irradiation UV. Cela est cohérent avec l'augmentation de l'efficacité du traitement des bioaérosols avec la vitesse lors des essais sans excitation par diodes UV.

Cependant, l'efficacité d'abattement des particules totales augmente également lorsqu'il y a irradiation UV, alors qu'il n'y a pas de bond d'efficacité observé pour les tests microbiologiques concordants. Il n'est donc pas possible d'évaluer l'efficacité germicide en considérant uniquement l'évolution des particules totales.

Il peut enfin être observé que l'abattement est plus important sur les plus grosses particules, ce qui peut s'expliquer par leur capacité plus importante à être interceptées et à sédimenter.

Globalement, le système de traitement photocatalytique ne relargue pas de particules lors de son fonctionnement, ce qui est un point positif pour son utilisation en tant que traitement de l'air. Cela ne veut cependant pas dire que tous les systèmes photocatalytiques d'assainissement de l'air sont aussi inoffensifs, des systèmes semblables pouvant relarguer des particules fines dans des espaces confinés (voir [1.2.5](#)).

IV.1.2 Étude des billes MnO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ et ZnO/γ-Al₂O₃

Des tests ont été menés sur les billes non modifiées γ-Al₂O₃ ainsi que sur les billes MnO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ et les billes ZnO/γ-Al₂O₃. Lors de ces tests, les mêmes vitesses que pour les essais avec le système de traitement photocatalytique ont été employées. En revanche, il n'y a pas eu d'excitation lumineuse puisque les billes développées sont prévues pour un fonctionnement sans activation énergétique extérieure.

Efficacité d'abattement de la flore totale

Les résultats des tests microbiologiques effectués sur l'unité de traitement lors du fonctionnement avec billes et milieu de culture trypticase soja (TSA) sont présentés en Figure 90. Les prélèvements sont effectués 15 minutes après la mise en fonctionnement du système.

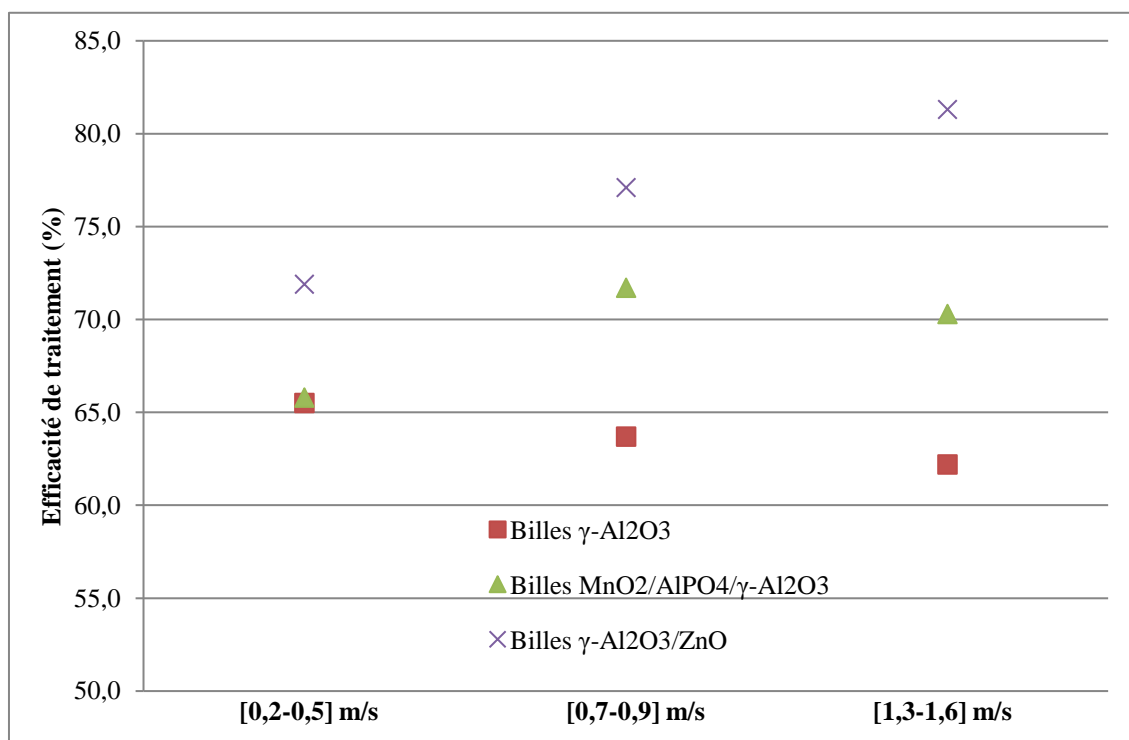


Figure 90 : Efficacité moyenne de traitement évaluée par croissance après impaction en milieu TSA (Moyenne effectuée sur quatre échantillons les essais avec matériau actif et deux échantillons pour les essais avec les billes γ -Al₂O₃)

Les billes ZnO/ γ -Al₂O₃ présentent la meilleure efficacité de traitement envers les bactéries et ce peu importe la vitesse appliquée. L'efficacité germicide des billes ZnO/ γ -Al₂O₃ augmente également avec la vitesse, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus lors des essais sur l'unité pilote développée au sein du C2MA. Cette augmentation de l'efficacité n'est pas présente dans le cas des billes γ -Al₂O₃, ce qui permet de supposer un effet spécifique du dépôt d'oxyde de zinc dans cette augmentation de l'efficacité lors de l'augmentation de la vitesse linéaire appliquée. Les billes MnO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ ont une efficacité germicide maximale à la vitesse de 0,7-0,9 m/s mais demeurent moins efficaces que les billes ZnO/ γ -Al₂O₃. Les résultats observés diffèrent légèrement de ceux obtenus avec le Biotrak (III.3), ce qui peut s'expliquer par la difficile notion de viabilité. En effet, des microorganismes incapables de se reproduire sur le milieu de culture TSA mais possédant les marqueurs du vivant détectés par le Biotrak seront recensés uniquement lors des essais avec le Biotrak 9510-BD.

Efficacité d'abattement des champignons filamenteux

Les résultats des tests réalisés avec le milieu de culture propice à la croissance des champignons filamenteux sont exposés en Figure 91.

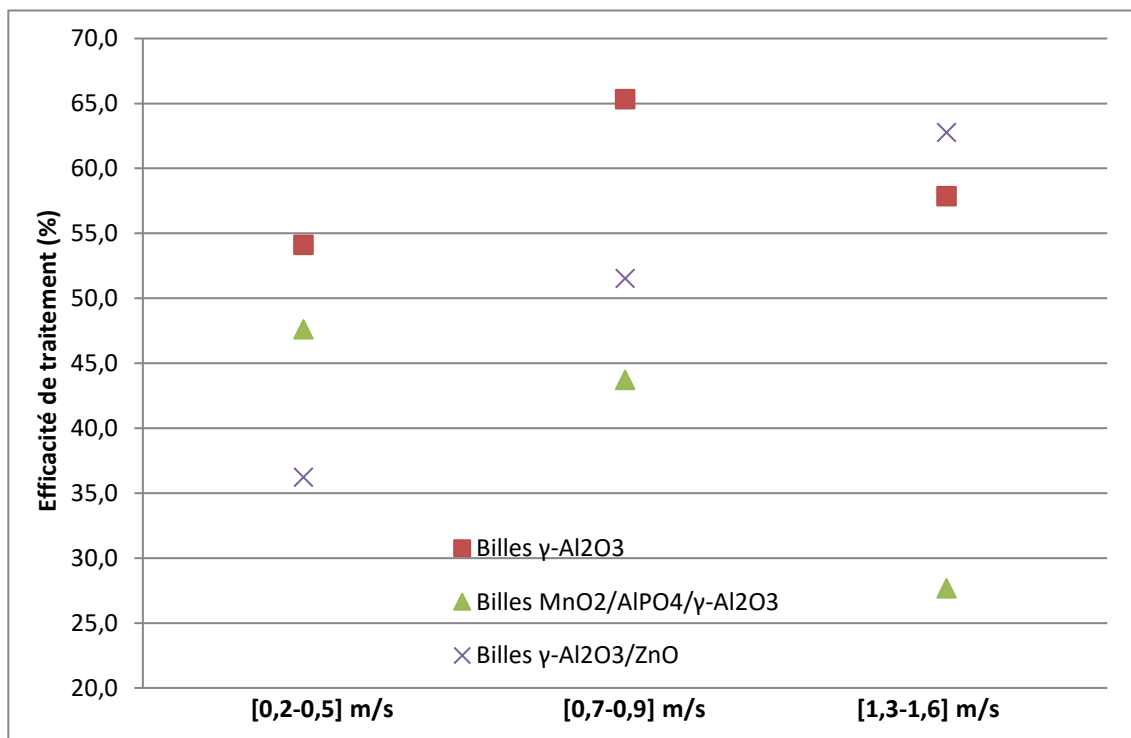


Figure 91 : Efficacité moyenne de traitement évaluée par croissance après impaction en milieu MEA (Moyenne effectuée sur quatre échantillons les essais avec matériau actif et deux échantillons pour les essais avec les billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Lors des essais avec le milieu à l'extrait de malt (MEA), les billes non modifiées de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont montré une bonne efficacité de traitement et même la meilleure efficacité à petite et moyenne vitesse. Ces résultats pourraient indiquer un bon fonctionnement en tant que filtre à champignons des billes non modifiées. Il faut cependant rester prudent car les essais avec les billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'ont pu être répliqués, au contraire des essais avec les matériaux actifs qui ont été répétés. Les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ présentent le même comportement avec les champignons filamenteux et avec la flore totale, présentant la meilleure efficacité de traitement à haute vitesse et une efficacité augmentant avec la vitesse linéaire d'air employée. A l'inverse les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ manifeste une efficacité d'abattement inversement proportionnelle à la vitesse d'air, ce qui est en accord avec une action germicide chimique passant par une réaction de surface [Alarifi et al, 2017].

Evolution de la composition chimique de l'air

Lors des essais, il n'y a pas eu de modification des concentrations en dioxygène, ozone, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et composés organiques volatils, et ce pour tous les matériaux testés. Il y a cependant eu une baisse du taux d'humidité, mesuré par analyseur GrayWolf IQ-610, lors des essais avec les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et lors des essais avec les billes non modifiées de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La diminution de l'humidité peut s'expliquer lors des essais avec les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par la possible réaction entre l'oxyde de manganèse et l'eau pour former des hydroxydes. Pour les billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, il n'y a pas a priori de réactivité possible et la diminution de l'humidité pourrait donc être liée à un phénomène d'adsorption. La température n'a pas varié lors des essais, ce qui était attendu car les fortes variations de température observées avec le système de traitement photocatalytique étaient dues à la chaleur dégagée par les diodes UV.

Evolution de la composition particulaire de l'air

L'évolution du nombre de particules totales entre l'entrée et la sortie de l'unité de traitement lors des essais est présentée dans le Tableau 31. Les mesures ont été effectuées après 10 minutes de mise en route du système afin d'évaluer le fonctionnement en régime permanent. Le prélèvement en sortie de l'unité de traitement a été réalisé dès que le prélèvement en entrée était terminé. Les nombres positifs dans le Tableau 31 correspondent à une augmentation de la concentration particulaire tandis que les nombres négatifs traduisent une diminution de la concentration en particules totales entre l'entrée et la sortie de l'unité de traitement.

Tous les tests montrent une diminution de la teneur en particules d'un diamètre supérieur à 10 micromètres. Cependant, pour certains essais, cette diminution est assortie d'une augmentation du nombre de particules plus fines. C'est le cas pour les tests réalisés avec les billes non modifiées de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en appliquant une vitesse de 0,2-0,5 m/s. Une augmentation importante du nombre de particules d'un diamètre inférieur à 2,5 μm apparaît également lors des tests à haute vitesse, 1,3-1,6 m/s, effectués sur les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ quant à elles ont montré peu de relargage particulaire lors des tests effectués, et ce pour chacune des trois vitesses testées. Les tests présentant un fort relargage de particules fines doivent un peu alarmer quant à l'utilisation des couples matériaux-vitesse d'air en jeu. En effet, en termes de sécurité, plus les particules sont fines plus elles pénètrent facilement dans les alvéoles pulmonaires (Figure 8) et peuvent être à la source de maladies pulmonaires. C'est également un enjeu réglementaire car, comme en dispose [l'article R412-4 du Code du travail](#), « Les parois internes des circuits d'arrivée d'air ne comportent pas de matériaux qui peuvent se désagréger ou se décomposer en émettant des poussières ou des substances dangereuses pour la santé des travailleurs ».

Tableau 31 : Evolution relative de la concentration en particules totales lors des essais sur billes dans l'unité développée par le DIPE, moyenne obtenue sur deux essais

		Evolution de la concentration de particules totales (%)						
		Vitesse	0,3-0,5 µm	0,5-1 µm	1-2,5 µm	2,5-5 µm	5-10 µm	>10 µm
		(m/s)	(p/m ³)	(p/m ³)	(p/m ³)	(p/m ³)	(p/m ³)	(p/m ³)
Billes γ-Al₂O₃	[0,2-0,5]		11,0	17,0	31,7	22,0	5,0	-52,8
	[0,7-0,9]		-1,4	-2,1	-5,9	-2,1	-45,9	-77,3
	[1,3-1,6]		-0,4	-2,5	14,9	-19,0	-29,2	-41,2
Billes MnO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃	[0,2-0,5]		7,8	1,2	-4,2	2,8	2,9	-42,7
	[0,7-0,9]		1,4	-1,3	6,7	-6,1	-27,3	-57,0
	[1,3-1,6]		8,7	8,9	23,3	-15,8	-26,9	-39,5
Billes ZnO/γ-Al₂O₃	[0,2-0,5]		-2,4	0,6	0,2	1,0	-8,0	-48,2
	[0,7-0,9]		-2,2	-2,5	5,0	-7,6	-39,7	-45,9
	[1,3-1,6]		0,9	-2,0	6,1	-18,6	-38,8	-61,7

Par conséquent l'emploi de billes non modifiées de γ -Al₂O₃ avec une vitesse de 0,2-0,5 m/s ou de billes MnO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ avec une vitesse de 1,3-1,6 m/s ou de 0,2-0,5 m/s n'est pas compatible avec l'objectif de recherche qu'est la création de systèmes de traitement ne produisant pas de composés nocifs lors de leur utilisation. Ces informations écartent l'utilisation des billes MnO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ telles quelles pour le traitement de l'air car, à la vitesse la plus intéressante pour le fonctionnement de ce matériau de 0,2-0,5 m/s, il y a émission de particules fines.

Suite à ces tests, les meilleures conditions pour traiter l'air tant au niveau bactérien que fongique semblent être une utilisation des billes ZnO/ γ -Al₂O₃ couplée à la vitesse linéaire d'air de 1,3-1,6 m/s. Par conséquent et en prenant également en compte les tests réalisés avec l'unité pilote du C2MA qui vont dans le même sens, les billes ZnO/ γ -Al₂O₃ ont été sélectionnées pour des tests à l'échelle semi-industrielle avec rideau d'air.

IV.2 Tests en conditions dynamiques avec rideau d'air

Afin de rassembler le rideau d'air développé dans le cadre du projet NANOGUARD2AR avec les matériaux actifs développés pour traiter les bioaérosols de l'air intérieur, des expériences ont été réalisées en combinant les matériaux et le rideau d'air. Les essais ont été menés dans une pièce témoin dédiée avec une arrivée continue d'air contaminé. Le Biotrak 9510-BD a été utilisé pour suivre l'évolution de la population microbienne au cours des essais.

IV.2.1 Courbes de décroissance

Les résultats obtenus lors des tests en conditions dynamiques avec le rideau d'air peuvent être interprétés de plusieurs façons. Une première approche est de considérer les courbes de décroissance microbienne obtenues comme celles résultant des tests effectués dans l'unité pilote en système semi-fermé (III.3). Les courbes de décroissance sont présentées en Figure 92.

L'erreur correspond à l'erreur d'échantillonnage comme pour les courbes présentées en III.3. Cette erreur a été mesurée en faisant dix essais consécutifs avec des prélèvements de deux minutes. La dispersion sur la moyenne des essais a ainsi été évaluée à $\pm 2,7$. Cette valeur est plus élevée que pour les tests réalisés avec le Biotrak car il y a eu moins de répétitions des essais, ce qui augmente la dispersion.

Les billes ZnO/ γ -Al₂O₃ semblent être les plus efficaces puisqu'elles parviennent à éliminer 90% des microorganismes présents dans la pièce de l'unité de test en 30 minutes tandis que les billes γ -Al₂O₃ ont besoin de 50 minutes pour arriver au même résultat. Les tests à vide n'atteignent pas une telle élimination, ce qui suggère un effet spécifique dû à la présence de matériaux.

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus avec l'unité pilote développée au C2MA (III.3). Cependant, ils ne considèrent pas l'impact de l'arrivée d'air contaminé, et plus particulièrement le fait que l'air entrant n'a pas toujours la même concentration en bioaérosols au fil des essais. Pour rendre compte de la complexité du système de traitement, une autre approche des résultats est nécessaire.

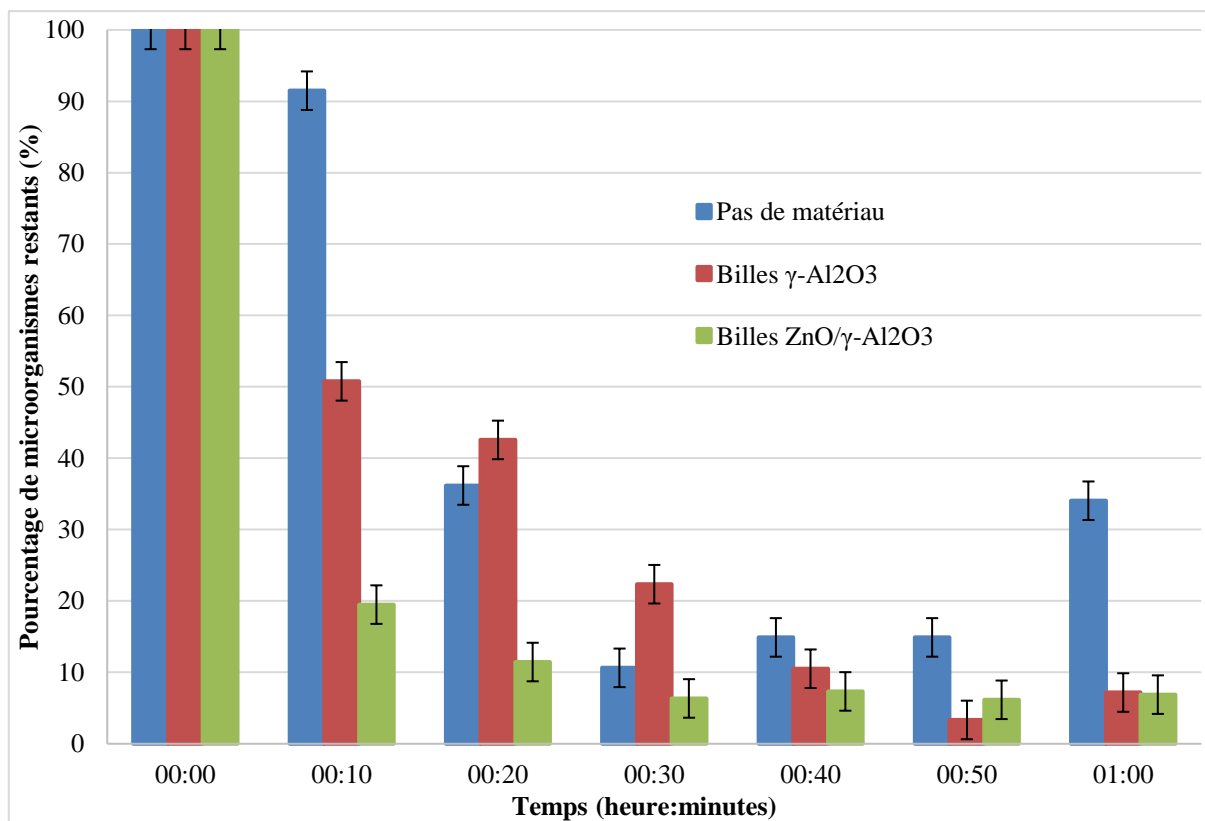


Figure 92 : Abatement lors tests en système ouvert avec rideau d'air, $v = 1$ m/s, moyenne réalisée sur deux essais

IV.2.2 Estimation de l'efficacité de traitement

Pour évaluer l'évolution de la concentration d'un polluant dans un espace ventilé, Abwi, 2003 fournit, dans *Ventilation of Buildings*, l'équation suivante :

$$V \cdot dc = (G + \dot{V} \cdot c_e - \dot{V} \cdot c) dt \quad (4)$$

Où V représente le volume de la pièce traitée en m^3 , \dot{V} le débit d'entrée d'air extérieur entrant dans la pièce en m^3/s , c_e la concentration de l'air extérieur entrant en polluant (ici en particules/ m^3), c la concentration de polluant à l'intérieur de la pièce traitée (ici également en particules/ m^3) et G la pollution générée à l'intérieur de la pièce traitée (en particules/s).

Dans le cas présent G est considéré nul car il n'y a pas de sources de bioaérosols (répertoriées en [1.1.2](#)) dans la pièce de tests.

Par ailleurs il y a une unité de traitement d'air qui n'est pas incluse dans l'équation proposée par Abwi puisque cette équation a été écrite pour une unité de ventilation. Dans le cas étudié ici d'un système couplant traitement et ventilation, il faut remplacer c_e par c_e' où $c_e' = c_e \cdot (1 - D_{eff})$ où D_{eff}

représente l'efficacité de traitement. L'équation modélisant le fonctionnement de l'unité de tests peut donc s'écrire :

$$V \cdot dc = (\dot{V} \cdot c_e \cdot (1 - D_{\text{eff}}) - \dot{V} \cdot c) dt \quad (5)$$

Cette équation différentielle a pour solution la fonction présentée en Équation 6 :

$$c(t) = \frac{\dot{V} \cdot c_e \cdot (1 - D_{\text{eff}})}{\dot{V}} \left(1 - e^{-(t-t_0) \frac{\dot{V}}{V}} \right) + c_0 \cdot e^{-(t-t_0) \frac{\dot{V}}{V}} \quad (6)$$

La valeur de c_0 est obtenue par la première mesure faite à l'intérieur de la pièce lors des essais. Quant à c_e , c'est la valeur de la moyenne des deux échantillons pris en dehors de la pièce traitée (un avant le lancement de l'essai et un juste après sa fin) qui est utilisée.

L'Équation 6 ne peut cependant pas être utilisée sous cette forme pour évaluer l'efficacité de traitement du système billes-rideau d'air car elle comporte deux inconnues. En effet, \dot{V} représente le débit d'air extérieur entrant dans la pièce mais n'est pas égal au débit d'air contaminé passant par le système de traitement. Pour s'en convaincre, il convient de revenir à l'unité de test, dont un schéma simplifié est exposé en Figure 93. Les triangles et ronds gris y représentent les vannes et systèmes de mesure de l'arrivée d'air. Les entrées d'air y sont représentées par les flèches rouges et si de l'air entre en passant par l'unité de traitement, il y a également un débit de mélange entre l'air extérieur à la pièce et l'air de la pièce au niveau de l'ouverture sous le rideau d'air. \dot{V} est la somme de ces deux débits : $\dot{V} = \dot{V}_{\text{ventilation}} + \dot{V}_{\text{mélange}}$. De ce constat découle l'Équation 7.

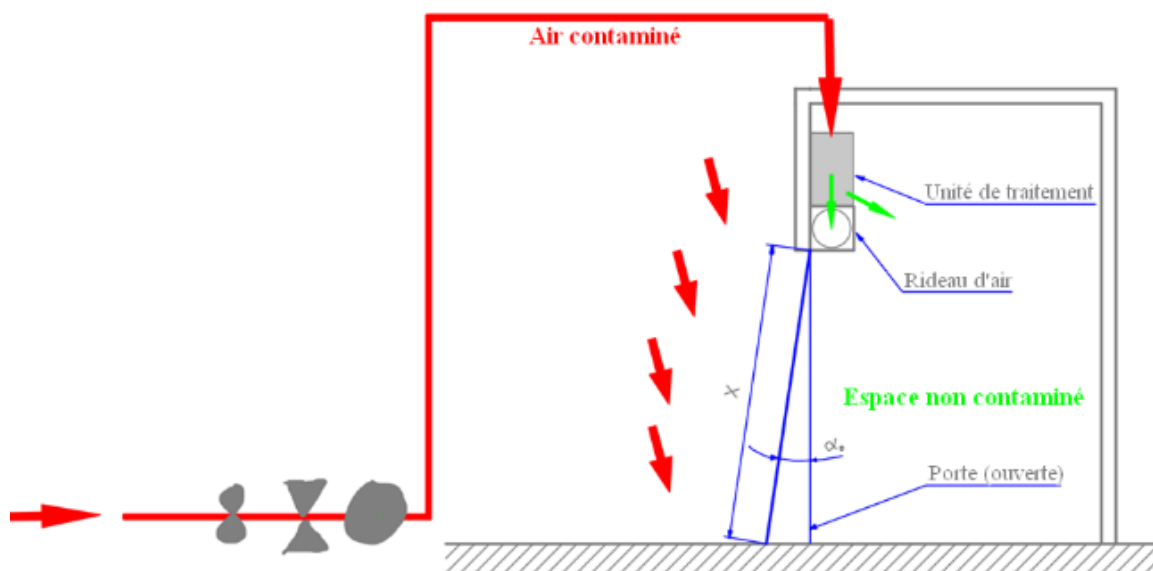


Figure 93 : Schéma en coupe de l'unité de tests avec rideau d'air

$$c(t) = \frac{(\dot{V}_{\text{ventilation}} + \dot{V}_{\text{mélange}}) \cdot c_e \cdot (1 - D_{\text{eff}})}{\dot{V}_{\text{ventilation}} + \dot{V}_{\text{mélange}}} \left(1 - e^{-\frac{(\dot{V}_{\text{ventilation}} + \dot{V}_{\text{mélange}})(t-t_0)}{V}} \right) + c_0 \cdot e^{-\frac{(\dot{V}_{\text{ventilation}} + \dot{V}_{\text{mélange}})(t-t_0)}{V}} \quad (7)$$

Pour déterminer $\dot{V}_{\text{mélange}}$, l'efficacité de traitement est par convention fixée à 0 pour les essais menés sans matériaux. Le modèle à une inconnue ainsi obtenu est confronté aux résultats expérimentaux via la méthode des moindres carrés. Par minimisation de la somme des différences au carré entre les valeurs expérimentales et les valeurs modélisées, une valeur de $\dot{V}_{\text{mélange}}$ est obtenue. La valeur moyenne sur les trois essais à vide réalisés est de 0,098 m³/s.

Avec la valeur de $\dot{V}_{\text{mélange}}$ implémentée dans les modèles des essais avec billes, une estimation de l'efficacité de traitement est obtenue par méthode des moindres carrés. La somme des carrés de la différence entre la mesure modèle et la mesure expérimentale est minimisée en faisant varier la valeur de D_{eff} . Ainsi est estimée la valeur de D_{eff} qui correspond à l'efficacité de traitement. La Figure 94 montre la courbe modèle et les mesures expérimentales en déterminant l'efficacité par la méthode des moindres carrés pour un des essais avec les billes ZnO/ γ -Al₂O₃. Cette efficacité est en moyenne de 27 ± 13 % pour les billes non modifiées de γ -Al₂O₃ et de 70 ± 2% pour les billes ZnO/ γ -Al₂O₃.

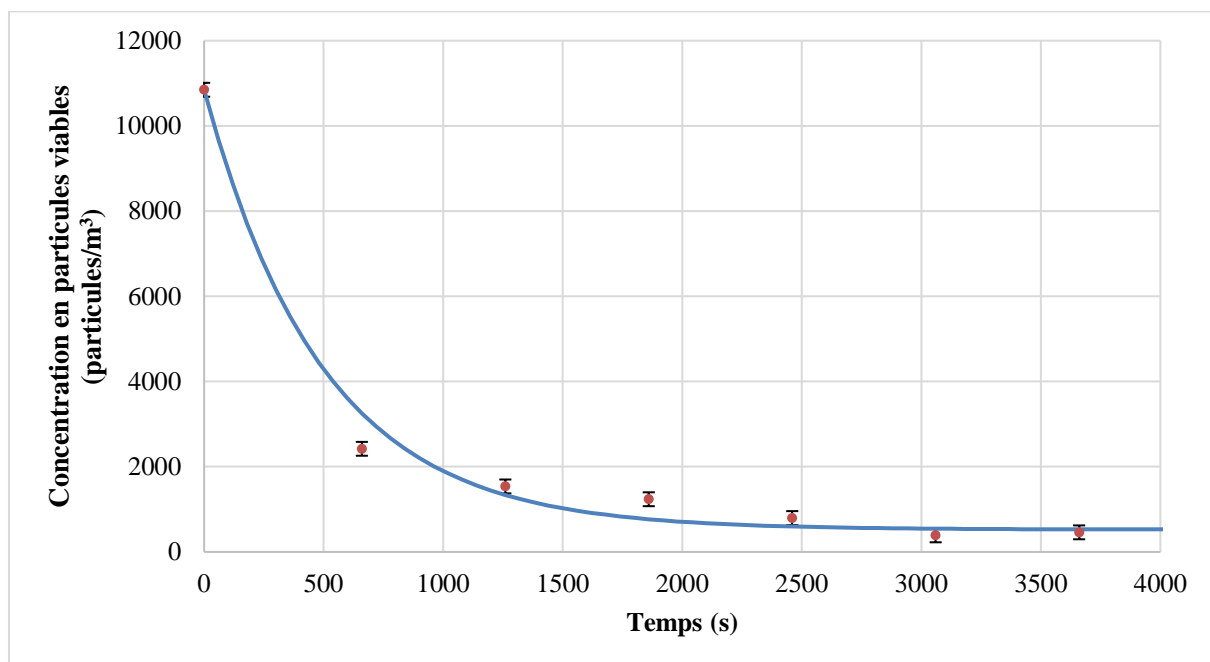


Figure 94 : Mesures expérimentales (rouge) et courbe modélisant la décroissance en bioaérosols lors d'un essai avec les billes ZnO/ γ -Al₂O₃, v = 1 m/s

Les billes ZnO/ γ -Al₂O₃ sont donc bien plus efficaces que les billes γ -Al₂O₃ pour le traitement de l'air dans l'unité de test couplant système de traitement et rideau d'air fonctionnant avec une vitesse linéaire au contact des billes de 1 m/s, ce qui confirme la présence d'un effet germicide spécifique du dépôt d'oxyde de zinc.

IV.3 Hypothèses établies sur les mécanismes d'action des matériaux actifs appliqués

Au-delà de la quête du meilleur matériau antimicrobien parmi ceux testés dans ces travaux, il est pertinent de s'intéresser à leurs mécanismes de fonctionnement. Ces mécanismes peuvent en effet aider à une meilleure compréhension et à terme à une meilleure optimisation des systèmes de traitement d'air. Ce sous-chapitre traite donc des mécanismes pouvant être impliqués dans les actions germicides des matériaux testés dans ce chapitre comme dans le [chapitre III](#). En effet, si le chapitre IV est dédié aux matériaux ayant montré un potentiel germicide en conditions dynamiques dans l'air, il est également intéressant de se pencher sur les matériaux argentés et sur les raisons pouvant expliquer la différence d'efficacité entre les billes Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃ et les billes Ag/TiO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ en conditions statiques ainsi que leur commune absence d'action antimicrobienne sur les bioaérosols.

IV.3.1 Billes MnO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃

Il a déjà été soulevé dans ce chapitre que les billes MnO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ semblent agir via une réaction chimique surfacique et plus particulièrement par la génération de radicaux à leur surface. Si ce phénomène de générations de radicaux par le dioxyde de manganèse a déjà été observé [\[Alarifi et al, 2017\]](#), il demeure intéressant de s'intéresser aux mécanismes mis en œuvre.

Dans les conditions de synthèse utilisées lors de la synthèse des billes MnO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃, et plus particulièrement dans les conditions de calcination (4 heures à 550°C), le dioxyde de manganèse cristallise sous la forme β -MnO₂ [\[Jo et al, 2017\]](#). Sa structure cristalline est semblable à celle de la pyrolusite et est présentée en Figure 95.

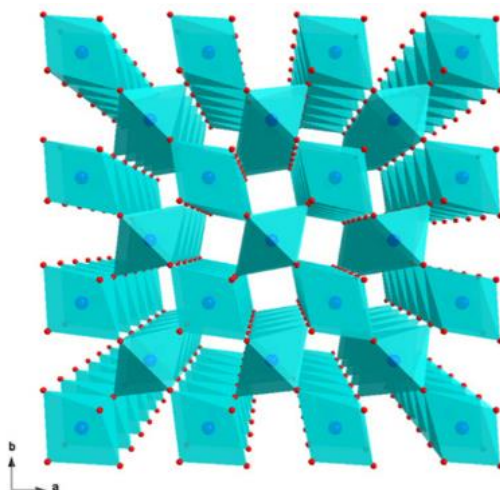


Figure 95 : Structure de la β - MnO_2 , d'après [Gao et al, 2009]

L'unité cristalline est octaédrique et de symétrie O_h [Yamada et al, 1986 ; Farid Ul Islam et al, 2005]. Le manganèse (IV) est au centre d'un octaèdre dont chaque sommet est occupé par un anion O^{2-} . Du fait de la symétrie octaédrique, il y a une levée de dégénérescence. Cela veut dire que les orbitales d du manganèse, qui sont normalement toutes au même niveau énergétique, sont séparées en deux niveaux énergétiques différents. Ainsi les orbitales d_{xy} , d_{xz} et d_{yz} se retrouvent dans le niveau t_{2g} d'énergie inférieure au niveau e_g qui lui regroupe les orbitales $d_{x^2-y^2}$ et d_{z^2} .

Le cation Mn^{4+} a la configuration électronique suivante : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3d^3$. Il y a donc 3 électrons sur les orbitales d . Or le dioxyde de manganèse(IV) a de façon préférentielle un état haut spin [Qiao et al, 2013], ce qui implique que chaque orbitale du niveau t_{2g} va être occupée tandis que les orbitales du niveau e_g resteront vides. La Figure 96 montre le placement et le spin des électrons sur les orbitales d du manganèse dans le β - MnO_2 .

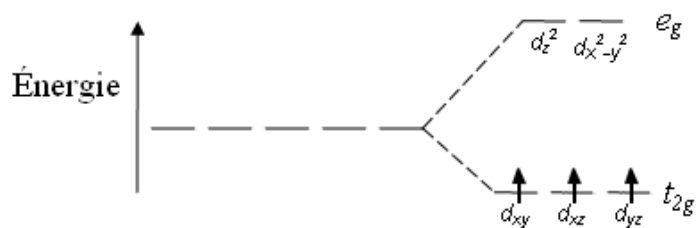


Figure 96 : Configuration électronique des orbitales d au sein du cristal de β - MnO_2

Une particularité remarquable de la levée de dégénérescence des orbitales d du cation de manganèse, lorsqu'il se trouve entouré d'anions oxygène dans une configuration octaédrique, est que la bande interdite entre le niveau e_g et le niveau t_{2g} est extrêmement fine. Plus particulièrement, cette bande interdite a une valeur de 0,25-0,28 eV pour le β - MnO_2 [Farid Ul Islam et al, 2005 ; Xu et Schoonen, 2000 ; Sherman, 1984 ; Sherman, 2005]. Du fait de l'étroitesse de la bande interdite, la transition d'un électron vers le niveau énergétique e_g semble accessible. Cependant, lorsqu'on calcule la longueur d'onde pour un photon correspondant à la largeur de la bande interdite, qui est de 4959 nm,

Chapitre IV : Évaluation du potentiel germicide en système dynamique ouvert

et qu'on applique la loi empirique de Wien qui lie la longueur d'onde à l'irradiation thermique, il apparaît qu'il faudrait appliquer une température de 310°C pour pouvoir franchir la bande interdite.

Pourtant, les essais menés dans cette étude l'ont été à température ambiante et des catalyseurs à base de dioxyde de manganèse sont utilisés avec succès dans l'air à température ambiante pour leurs propriétés oxydatives [Sidheswaran et al, 2011], et sans passage d'électrons au niveau e_g dans la bande de conduction, il ne peut a priori pas y avoir de création de radicaux (voir Figure 16, avec la photocatalyse qui fonctionne sur le même principe). Il y a donc une contradiction entre les résultats obtenus par l'application de la loi de Wien et les expériences réalisées avec le dioxyde de manganèse.

Une explication plausible des capacités génératrices de radicaux du β -MnO₂ dans l'air peut être trouvée dans la possibilité que les billes MnO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ génèrent des trous électroniques à leur surface, ce qui correspond au déplacement d'électrons du niveau t_{2g} au niveau e_g , car les électrons atteignent la bande de conduction par effet tunnel. L'effet tunnel désigne la capacité qu'a une particule quantique de franchir une barrière de potentiel, ici la bande interdite, tout en ayant une énergie inférieure à l'énergie nécessaire au franchissement de ladite barrière.

Ici, la barrière de potentiel est une bande interdite et peut être considérée comme une barrière 2D rectangulaire, ce qui permet d'évaluer sa « transparence » en résolvant l'équation de Schrödinger, ce qui fournit l'équation suivante :

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2m_e(U_0-E)}} \quad (7)$$

où D représente le coefficient de transparence recherché ($0 < D \leq 1$), D_0 est le coefficient de transparence sans barrière énergétique à franchir ($D_0 = 1$), m_e est la masse d'un électron ($9,11 \cdot 10^{-31}$ kg), \hbar est la constante de Planck réduite ($1,05 \cdot 10^{-34}$ J.s), (U_0-E) représente la différence entre la hauteur de la barrière de potentiel et l'énergie de l'électron, en J et d représente l'épaisseur de la barrière en m.

Dans le cas du dioxyde de manganèse, $U_0 = 0,25$ eV = $4,01 \cdot 10^{-20}$ J car c'est la valeur énergétique de la bande interdite. E vaut dans le pire des cas 0 eV, c'est donc la valeur qui sera gardée, ce qui donne $(U_0-E) = 0,25$ eV. Quant à l'épaisseur de la barrière en nm, la littérature indique une distance entre 0,18 nm [Oxford et Chaka, 2011] et 0,221 nm [Sherman, 1984] pour la liaison Mn-O dans le dioxyde de manganèse, ce qui est assimilé ici à la distance entre la bande de conduction du manganèse et la bande de valence de l'oxygène dans MnO₂. Pour ne pas surestimer la transparence, la valeur de 0,221 nm est utilisée, soit $2,21 \cdot 10^{-10}$ m.

En utilisant toutes les données précédemment explicitées, la valeur de D est de 0,32 ou 32%. Cela implique que, sans assistance énergétique, un tiers des électrons du manganèse de dioxyde

Chapitre IV : Évaluation du potentiel germicide en système dynamique ouvert

peuvent passer de la bande de valence de l'oxygène à la bande de conduction du manganèse par effet tunnel. Cette hypothèse est renforcée par l'importante concentration de porteurs de charge libres au sein du dioxyde de manganèse. En effet, selon la littérature [Xia et al, 1989 ; Song et al, 2012], le dioxyde de manganèse a une concentration de porteurs de charge libres située entre $3,5 \cdot 10^{18}$ et $7,0 \cdot 10^{18}$ porteurs par cm^3 et ce sans excitation particulière. Or une grande concentration de porteurs de charge libres va dans le sens de l'hypothèse d'une bande de valence partiellement privée d'électrons et par conséquent enrichi en trous électroniques qui sont impliqués dans l'oxydation de l'eau présente dans l'air pour former des radicaux hydroxyles $\text{HO}\cdot$.

Dans le cas des billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, un second phénomène peut contribuer à l'activité oxydante des billes. En effet, le dioxyde de manganèse MnO_2 est une base de Lewis [Schmit, 2014] et un composé donneur et le phosphate d'aluminium AlPO_4 qui lui est un acide de Lewis accepteur [Brunner et al, 2008 ; Sakai et Hattori, 1976] à sa surface par les liaisons Al-OH et P-OH qui s'y trouvent. Dans les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, le dioxyde de manganèse et le phosphate d'aluminium sont liés par des liaisons covalentes et il y a par conséquent des liaisons $[\text{H}-\text{O}_{\text{BV}(\text{Donneur})}]_{\text{ext}} - [\text{Mn}_{\text{BC}(\text{Donneur})}-\text{O}_{\text{BV}(\text{Accepteur})}-\text{Al}]_{\text{int}}$ et des liaisons $[\text{H}-\text{O}_{\text{BV}(\text{Donneur})}]_{\text{ext}} - [\text{Mn}_{\text{BC}(\text{Donneur})}-\text{O}_{\text{BV}(\text{Accepteur})}-\text{P}]_{\text{int}}$ à l'interface entre la surface des clusters de dioxyde de manganèse et la couche de phosphate d'aluminium (BV = Bande de valence et BC = bande de conduction). La partie externe de ces liaisons est constituée de sites acides de Bronsted $[\text{H}-\text{O}_{\text{BV}(\text{Donneur})}]_{\text{ext}}$.

Dans ces liaisons covalentes mettant en jeu des couples donneur-accepteur, une portion des électrons de la bande de valence du dioxyde de manganèse MnO_2 peut être considérée comme des porteurs libres de charge étant donné leur concentration dans le dioxyde de manganèse. Cela implique que ces électrons sont capables de se déplacer de la bande de valence du MnO_2 à sa bande de conduction. Lors de l'estimation de ce phénomène par application de l'équation (C1), cela représentait un tiers des électrons. Dans les zones où se trouvent les liaisons $[\text{H}-\text{O}_{\text{BV}(\text{Donneur})}]_{\text{ext}} - [\text{Mn}_{\text{BC}(\text{Donneur})}-\text{O}_{\text{BV}(\text{Accepteur})}-\text{Al}]_{\text{int}}$ et $[\text{H}-\text{O}_{\text{BV}(\text{Donneur})}]_{\text{ext}} - [\text{Mn}_{\text{BC}(\text{Donneur})}-\text{O}_{\text{BV}(\text{Accepteur})}-\text{P}]_{\text{int}}$, cette portion d'électrons peut être plus importante du fait de l'action pompe à électron du support accepteur qui se comporte comme un acide de Lewis [Gärban, 2011]. En effet, la présence d'un support pompe à électron va « déséquilibrer » le phénomène de passage d'électrons dans la bande de conduction par effet tunnel. Cela va se produire parce que l'orbitale haute occupée (HOMO pour Highest Occupied Molecular Orbital) du dioxyde de manganèse qui correspond à la bande de valence est bien plus haute en niveau énergétique que celles de l'alumine et surtout que celle du phosphate d'aluminium (

Tableau 32). L'électron, pour revenir à un état le moins énergétique possible depuis la bande de conduction qui correspond à l'orbitale basse vacante de MnO_2 (LUMO pour Lowest Unoccupied Molecular Orbital), va donc aller préférentiellement vers l'orbitale HOMO du phosphate d'aluminium ou vers celle de l'alumine Al_2O_3 .

Tableau 32 : Propriétés énergétiques des composés donneurs et accepteurs impliqués dans les billes MnO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃

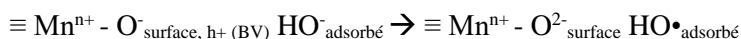
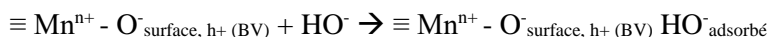
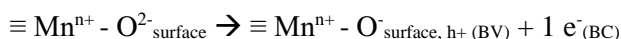
	β-MnO₂ (Donneur)	Al₂O₃ (Accepteur)	P₄O₁₀•(Accepteur) • Modèle pour PO ₄ ³⁻ , la partie anionique du phosphate d'aluminium
Position énergétique absolue de l'orbitale HOMO, eV	-6,5 [Xu et Schoonen, 2000]	-12,15 [Matar et al, 2011]	-13,84 [Matar et al, 2011]
Position relative de l'orbitale HOMO dans les composites, eV*	-	5,65	> 7,30
Estimation de l'énergie des trous électroniques h⁺ se formant dans la bande de valence pour le β-MnO₂ pur et pour les composés donneur-accepteur composites, eV	$E_{h^+ MnO_2} = LUMO_{MnO_2} - HOMO_{MnO_2}$ $E_{h^+ MnO_2} = 0,25-0,28$	$E_{h^+ MnO_2/Al_2O_3} = HOMO_{MnO_2} - HOMO_{Al_2O_3}$ $E_{h^+ MnO_2/Al_2O_3} = 5,65$	$E_{h^+ MnO_2/AlPO_4} = HOMO_{MnO_2} - HOMO_{P_4O_{10}(\text{modèle})}$ $E_{h^+ MnO_2/AlPO_4} > 7,30$

* ($\Delta E_{HOMO} = E_{HOMO(MnO_2)} - E_{HOMO(Accepteur)}$)

Dans les billes β-MnO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃, le transfert d'électrons va donc s'effectuer en deux étapes, qui sont résumées sur la Figure 97. Dans un premier temps, une partie des électrons passe de la bande de valence du dioxyde de manganèse à la bande de conduction par effet tunnel. Ensuite, les porteurs de charge libres ainsi formés sont transférés dans la partie interne des liaisons [H-O_{BV(Donneur)}]_{ext} - [Mn_{BC(Donneur)}-O_{BV(Accepteur)}-Al]_{int} et [H-O_{BV(Donneur)}]_{ext} - [Mn_{BC(Donneur)}-O_{BV(Accepteur)}-P]_{int} du fait de la plus faible énergie de leur orbitale haute occupée HOMO. Cela implique que les trous électroniques créés dans la bande de valence du dioxyde de manganèse du matériau composite β-MnO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ ont un potentiel oxydant bien plus important que dans le β-MnO₂ pur. Or c'est bien ce potentiel oxydant des trous électroniques qui est à l'œuvre dans la création de radicaux par le dioxyde de manganèse puisque cette formation de radicaux suit les équations de réactions ci-dessous

Chapitre IV : Évaluation du potentiel germicide en système dynamique ouvert

et que le potentiel oxydant du trou électronique est déterminant pour la réalisation de la dernière réaction :



Vide (0 eV)

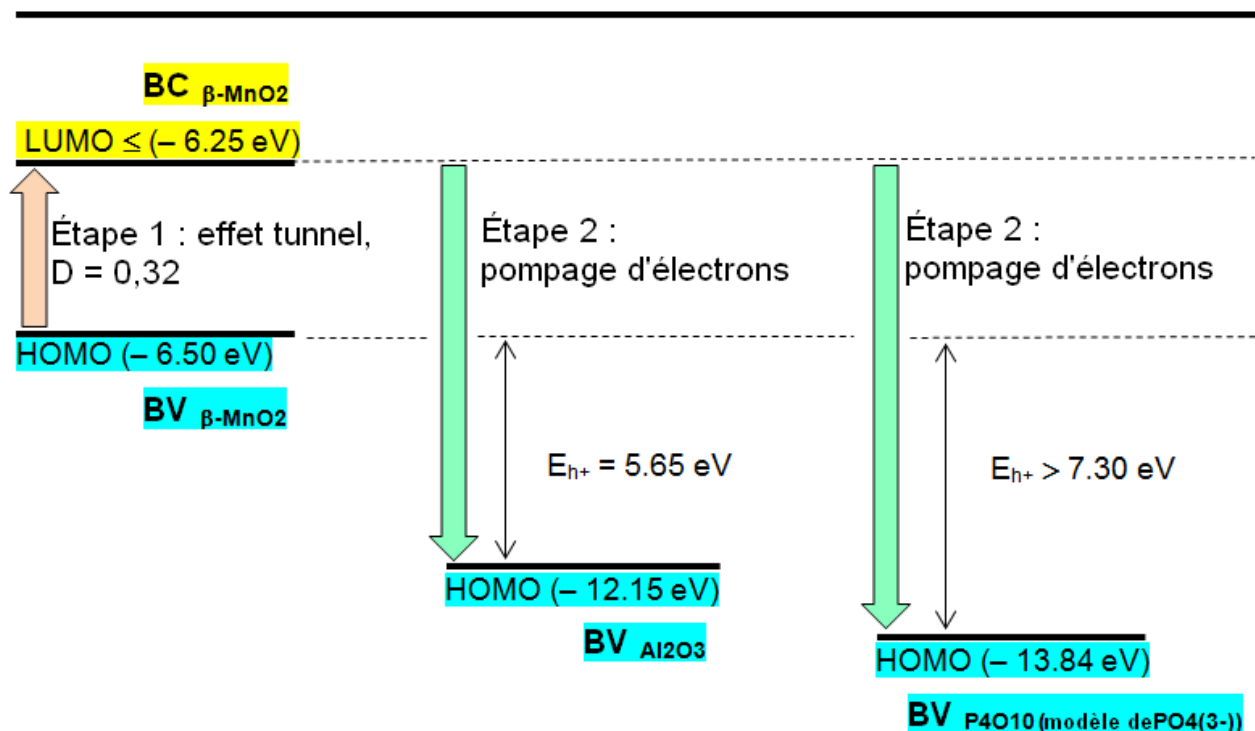


Figure 97 : Déplacements des électrons au sein du composite $\beta\text{-MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Pour conclure, l'action germicide des billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est due à la formation d'espèces réactives de l'oxygène (ROS) comme les radicaux hydroxyles HO^{\bullet} qui provoquent un stress oxydatif et causent des dommages aux bactéries [Cabiscot et al., 2000] comme aux champignons filamenteux [Gessler et al., 2007]. La production de ces ROS par les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sans activation énergétique extérieure est possible grâce à l'effet tunnel qui permet à certains électrons de la bande de valence de se déplacer dans la bande de conduction. Ce phénomène ainsi que le potentiel oxydant des trous électroniques formés dans la bande de valence sont amplifiés par la présence d'un support accepteur et plus particulièrement du phosphate d'aluminium qui a un comportement de pompe à électrons, ce qui fournit une explication aux résultats obtenus à faible vitesse lors des essais avec l'unité pilote développée au sein du C2MA et lors des tests de zone d'inhibition. Cependant, les réactions entre les ROS et les microorganismes sont chimiques et ont nécessitent du temps de contact entre les ROS adsorbés à la surface des matériaux et les microorganismes [Cai et al., 2014]. Lorsque la

vitesse de l'air augmente, le temps de contact devient insuffisant pour que l'effet germicide ait lieu, ce qui est cohérent avec les résultats observés lors des tests en conditions dynamiques.

IV.3.2 Billes ZnO/ γ -Al₂O₃

L'oxyde de zinc ZnO est comme son nom l'indique un oxyde et il est possible de s'interroger sur sa capacité à utiliser le même mécanisme d'action que le dioxyde de manganèse en ayant une action oxydante, d'autant plus que, comme MnO₂, ZnO est un semi-conducteur de type n [Farid U Islam et al, 2005 ; Janotti et Van de Walle, 2009]. Contrairement au dioxyde de manganèse MnO₂, il ne cristallise pas dans un système avec une unité cristalline octaédrique de symétrie O_h mais dans un système avec une unité cristalline tétraédrique (symétrie T_d). En appliquant l'Équation 7 avec une valeur d'U₀ de 3,2 eV (soit 5,13•10⁻¹⁹ J) qui correspond à la valeur énergétique de la bande interdite pour l'oxyde de zinc [Srikant et Clarke, 1998 ; Kumar et al, 2013] et une valeur de 0,198 nm pour d (longueur de la liaison Zn_{BC}-O_{BV} [Seetawan et al, 2011], une valeur de 0,03 ou 3% est déterminée pour D. Un passage d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction pouvant mener à une action oxydante est donc présent mais il est faible. Ce résultat est cohérent avec les observations menées lors des tests de zone d'inhibition lors desquels les billes ZnO/ γ -Al₂O₃ n'ont pas montré d'action germicide diffusive.

Un autre mécanisme possible d'action pour les billes ZnO/ γ -Al₂O₃ est une action ionisante. Comme décrit en 1.2.3, les ions et surfaces chargées peuvent contribuer à la sédimentation et à la « capture » des microorganismes pour diminuer la quantité de bioaérosols. Or la structure cristalline hexagonale de l'oxyde de zinc et, dans le cas des billes ZnO/ γ -Al₂O₃, la croissance préférentielle selon les faces latérales ont produit des lames hexagonales. La littérature [Mora-Fonz et al, 2017 ; Tang et al, 2014] indique que ces lames hexagonales présentent une polarité forte et particulièrement stable. Plus précisément, comme le montre la Figure 98, il y a une face avec plus de zinc chargée positivement et une charge avec plus d'oxygène chargée négativement. De par cette polarité, il est possible qu'il y ait, en particulier aux faibles vitesses car c'est un phénomène de surface nécessitant un contact, une interception et une ionisation partielle des bioaérosols. L'effet des charges sur les microorganismes est très dépendant du type de microorganismes, comme explicité en 1.2.3 (Figure 13 et Tableau 8). En particulier, des effets sur les bactéries ont été observés [Krueger et al, 1975 ; Arnold et al, 2004 ; Fletcher et al, 2007] alors que peu d'impact sur les champignons filamenteux ont été recensés [Wiszniewski et al, 2003]. Cette différence d'impact pourrait expliquer les résultats obtenus

lors des tests en conditions dynamiques réalisés avec le biocollecteur (voir [IV.1](#)). En effet, les billes ZnO/ γ -Al₂O₃ présentent à faible vitesse une bonne efficacité de traitement sur les bactéries (Figure 90) mais pas sur les champignons filamenteux (Figure 91). L'hypothèse d'une action par surface chargée est en accord avec ces résultats.

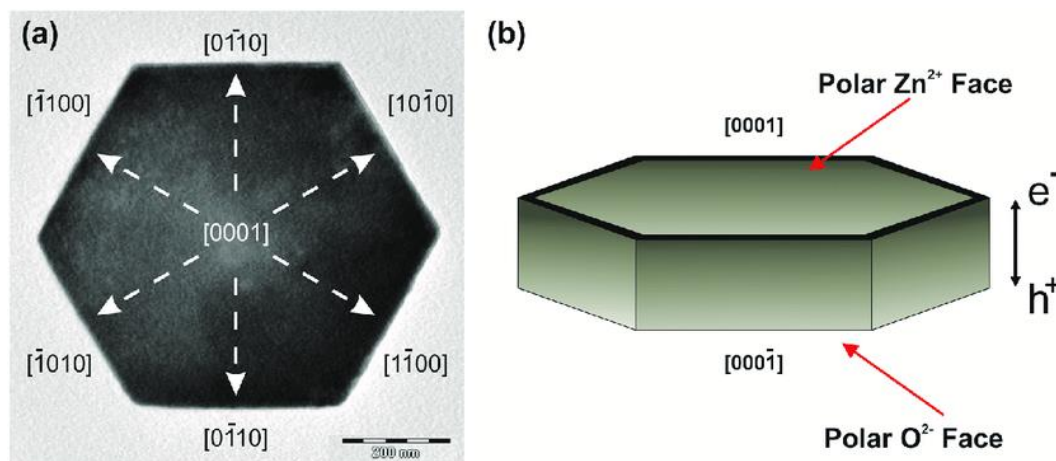


Figure 98 : Représentation des faces cristallines et de la polarité de lames hexagonales d'oxyde de zinc, d'après [Parra et al, 2018](#)

Cependant, la captation par surface chargée n'explique pas l'augmentation (relativement aux autres matériaux) de l'efficacité des billes ZnO/ γ -Al₂O₃ lors de l'augmentation de la vitesse linéaire d'air, effet qui a été constaté avec l'analyse en temps réel par le Biotrak 9510-BD comme lors des essais avec le biocollecteur par impaction solide. L'hypothèse pouvant expliquer cette efficacité spécifique à haute vitesse est celle du dommage mécanique aux parois cellulaires. En effet, si la paroi cellulaire d'un microorganisme rompt, le contenu de la membrane se répand et il y a lyse cellulaire et décès du microorganisme. Ce phénomène a déjà été observé, en particulier dans les grains de sable [\[Probandt et al, 2018\]](#). Il l'a également été lors du dépôt de microorganismes sur un milieu de culture où l'utilisation d'une spatule en verre et une diminution du nombre de microorganismes cultivables a été observée lorsque la spatule en verre est utilisée et plus elle est utilisée plus la viabilité diminue [\[Hedderich et al, 2011\]](#). Il y a deux éléments intervenant dans ce type de dommage mécanique : la surface de contact d'une part et la force de frottement de l'autre. Dans le cas des billes ZnO/ γ -Al₂O₃, la surface est composée de lames hexagonales dont l'épaisseur (50-160nm) est inférieure à la taille des microorganismes (≥ 500 nm) et les lames sont assez éloignées les unes des autres pour ne pas créer un effet « lit de clous ». Par ailleurs la force de frottement est liée à la vitesse linéaire d'air appliquée et augmente avec celle-ci. Les conditions sont donc réunies pour observer un dommage mécanique sur les microorganismes, mécanisme qui est cohérent avec les résultats obtenus lors des tests en conditions

Chapitre IV : Évaluation du potentiel germicide en système dynamique ouvert

dynamiques et statiques, puisque le dommage mécanique ne peut pas s'opérer s'il n'y a pas de frottement et que dans les tests statiques aucun frottement important n'a lieu.

Les billes ZnO/ γ -Al₂O₃ semblent donc fonctionner par la combinaison de deux mécanismes. Le mécanisme majeur est le dommage mécanique qui augmente avec la vitesse d'air employée, expliquant le fait qu'aux vitesses élevées les billes ZnO/ γ -Al₂O₃ ont la meilleure efficacité de traitement parmi les matériaux testés. Ce mécanisme est sans doute également présent au sein des matériaux à base d'oxyde de zinc développés par le DIPE (voir [IV.1.1](#)) dont l'efficacité sans irradiation augmente également avec la vitesse d'air. Le second est la captation du fait des charges présentes en surfaces des lames hexagonales d'oxyde de zinc. Ce second mécanisme explique l'efficacité spécifique sur les bactéries à faible vitesse observée lors des tests avec le biocollecteur par impaction solide.

IV.3.3 Billes Ag/TiO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ et billes Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃

Concernant les mécanismes d'action des billes contenant un dépôt d'argent, il est intéressant de s'intéresser séparément aux tests réalisés en conditions statiques et à ceux réalisés en conditions dynamiques.

Lors des tests de zone d'inhibition, les billes Ag/TiO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ et Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃ ont montré la même capacité inhibitrice envers *Escherichia coli*. Cependant les billes Ag/TiO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ ont eu une action inhibitrice plus forte envers *Bacillus atrophaeus* et bien plus importante envers *Aspergillus versicolor* que les billes Ag/ZnO/ γ -Al₂O₃.

Cette différence pourrait provenir d'une action oxydante du dioxyde de titane TiO₂. Ce n'est toutefois pas le cas. En effet, cette action oxydante proviendrait comme pour le dioxyde de manganèse de la présence d'électrons dans la bande de conduction et de trous électroniques dans la bande de valence. Or l'application de l'Équation 7 avec l'énergie de la bande interdite du dioxyde de titane (3,3 eV, [\[Madhusudan Reddy et al, 2003\]](#)) et la longueur de la liaison Ti_{BC}-O_{BV} qui est d'au moins 164 nm [\[Koch et Manzhos, 2017\]](#) donne une transparence pour les électrons de 5%, ce qui est faible. Et par ailleurs, les billes TiO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃ ne montrent pas d'activité inhibitrice lors des essais réalisés, ce qui contredit cette hypothèse.

La différence d'efficacité a donc une autre origine. Une explication pourrait être la présence d'argent cationique à de façon plus importante à la surface des billes Ag/TiO₂/AlPO₄/ γ -Al₂O₃. Cette

Chapitre IV : Évaluation du potentiel germicide en système dynamique ouvert

hypothèse expliquerait la meilleure efficacité contre la bactérie Gram positive car l'argent cationique est plus efficace contre ce type de microorganismes [Erjaee et al, 2017]. Pour justifier la présence préférentielle d'argent cationique en surface des billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, il est pertinent de se tourner vers les différences de support et plus précisément la couche de phosphate d'aluminium.

Le phosphate d'aluminium AlPO_4 n'a pas d'effet germicide ou inhibiteur en tant que tel, d'ailleurs les billes $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ne présentent pas de rayon d'inhibition. Cependant, la surface du phosphate d'aluminium se comporte comme un acide de Lewis. En effet, si la matrice AlPO_4 est neutre et ne possède pas de cations disponibles, la surface elle est terminée par des hydrogènes formant des liaisons P-OH et Al-OH qui possèdent un caractère acide [Brunner et al, 2008; Peri, 1971], en particulier les hydrogènes impliqués dans les liaisons P-OH [Sakai et Hattori, 1976]. De plus, l'acidité du phosphate d'aluminium est d'autant plus importante que le matériau est mésoporeux [d'Arbonneau et al, 1999] Or les supports se comportant comme des acides de Lewis ont tendance à attirer les électrons et à avoir un comportement de « pompe à électrons » [Gärban, 2011]. En particulier ici, le phosphate d'aluminium peut contribuer à un maintien à l'état cationique de l'argent par son caractère pompe à électrons, ce qui expliquerait la plus grande action inhibitrice des billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ par rapport aux billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En conditions dynamiques, cet effet de l'argent cationique semble être peu présent. En effet les billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ montrent une meilleure capacité à inactiver 90% des bioaérosols que les billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 0,2 m/s mais cette efficacité spécifique est absente lors des essais menés à des vitesses supérieures. Deux explications peuvent justifier cela. D'abord il est possible que les vitesses testées soient pour la plupart trop importantes pour avoir un temps de contact suffisant à l'action de l'argent cationique. Ensuite, et c'est sans doute le facteur majoritaire, l'air est un milieu beaucoup moins humide que l'eau et donc beaucoup moins favorable à la présence et à l'action de cations. Les billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possèdent donc des propriétés intéressantes pour le traitement microbiologique de milieux aqueux mais ne sont pas adaptées au traitement de l'air intérieur.

Les billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ quant à elles montrent des résultats en conditions dynamiques proches des billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ce qui suggère une similarité de comportement sans apport spécifique de l'argent.

Les matériaux possédant un dépôt d'argent ont donc une activité germicide en conditions statiques due de façon spécifique au dépôt d'argent qui peut avoir une action sous sa forme métallique (présente dans les deux types de billes) et sous sa forme cationique (présente de façon plus importante

Chapitre IV : Évaluation du potentiel germicide en système dynamique ouvert

dans les billes Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃). Il n'y a néanmoins pas d'action spécifique de l'argent observé lors des tests en conditions dynamiques.

Conclusion

Dans ce chapitre ont été présentés dans un premier temps les résultats des tests en système dynamique ouverts avec biocollecteur par impaction solide. Ces tests corroborent ceux obtenus en système sans apport d'air contaminé en y apportant des précisions nouvelles. En effet, les billes MnO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ traitent mieux à faible vitesse les champignons filamenteux cultivables que les billes ZnO/γ-Al₂O₃ mais traitent moins bien la flore totale. Ces informations ne pouvaient être déterminés avec le Biotrak 9510-BD en présence d'air ambiant car ce dernier ne discrimine pas les différents types de microorganismes. De plus, comme lors des tests sans apport d'air contaminé, les billes ZnO/γ-Al₂O₃ sont à haute vitesse le matériau le plus efficace parmi ceux testés.

Comparativement au système de traitement photocatalytique, les billes ZnO/γ-Al₂O₃ ont un impact moindre sur la diminution des particules de l'air. Cependant, les tests d'efficacité antimicrobienne avec le biocollecteur par impaction solide ont montré une meilleure capacité germicide des billes ZnO/γ-Al₂O₃ par-rapport à la poudre d'oxyde de zinc couplée à des diodes UV. Cette efficacité spécifique des billes ZnO/γ-Al₂O₃ par-rapport au système de traitement photocatalytique est attribuable à une action germicide et non pas à une filtration particulière. En effet, les billes ZnO/γ-Al₂O₃ sont moins efficaces que le système photocatalytique pour diminuer la concentration en particules totales de l'air, ce qui suggère une moindre capacité à la filtration particulière.

Une efficacité germicide élevée d'assainissement de l'air des billes ZnO/γ-Al₂O₃ a également été constatée lors des tests avec rideau d'air. Ces tests ont permis d'évaluer l'efficacité de traitement à 1 m/s des billes ZnO/γ-Al₂O₃ couplées à un système de rideau d'air. Cette efficacité est de 70 ± 2 %, ce qui est bien supérieure à l'efficacité de traitement des billes γ-Al₂O₃ qui est de 27 ± 13 %.

L'étude des résultats obtenus par la caractérisation physico-chimique et par l'évaluation du potentiel germicide dans différentes conditions permet d'émettre l'hypothèse que ces billes ZnO/γ-Al₂O₃ fonctionnent en endommageant mécaniquement les microorganismes, ce qui est inédit dans le domaine du traitement de l'air.

Références

- Alarifi, Saud, Daoud Ali et Saad Alkahtani. « Oxidative Stress-Induced DNA Damage by Manganese Dioxide Nanoparticles in Human Neuronal Cells ». *BioMed Research International* 2017 (2017): 5478790. <https://doi.org/10.1155/2017/5478790>.
- Arbonneau, Stéphane d', Alain Tuel et Aline Auroux. « Calorimetric Study of the Acidity of a New Family of Mesoporous Catalysts ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 56, n° 1 (1^{er} juillet 1999): 287-96. <https://doi.org/10.1023/A:1010126012231>.
- Arnold, Judy W., Daniel H. Boothe et Barbara W. Mitchell. « Use of Negative Air Ionization for Reducing Bacterial Pathogens and Spores on Stainless Steel Surfaces ». *The Journal of Applied Poultry Research* 13, n° 2 (1^{er} juillet 2004): 200-206. <https://doi.org/10.1093/japr/13.2.200>.
- Awbi, Hazim B. *Ventilation of Buildings*. Taylor & Francis, 2003.
- Brunner, Eike, Harry Pfeifer, Aline Auroux, Johannes Lercher, A. Jentys, Axel Brait, Edoardo Garrone et Francois Fajula. *Acidity and Basicity*. Springer Science & Business Media, 2008.
- Cabiscol, Elisa, Jordi Tamarit et Joaquim Ros. « Oxidative Stress in Bacteria and Protein Damage by Reactive Oxygen Species ». *International Microbiology: The Official Journal of the Spanish Society for Microbiology* 3, n° 1 (mars 2000): 3-8.
- Cai, Yanling, Maria Strømme et Ken Welch. « Disinfection Kinetics and Contribution of Reactive Oxygen Species When Eliminating Bacteria with TiO₂ Induced Photocatalysis ». *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology* 05 (1^{er} janvier 2014): 200-209. <https://doi.org/10.4236/jbnb.2014.53024>.
- Code du travail - Article R4212-4, R4212-4 Code du travail § (s. d.). Consulté le 27 août 2019.
- Erjaee, Hoda, Hamid Rajaian et Saeed Nazifi. « Synthesis and Characterization of Novel Silver Nanoparticles Using Chamaemelum Nobile Extract for Antibacterial Application ». *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology* 8, n° 2 (mai 2017): 025004. <https://doi.org/10.1088/2043-6254/aa690b>.

Chapitre IV : Évaluation du potentiel germicide en système dynamique ouvert

- Farid Ul Islam, Akm, Rafiul Islam et Khairul A. Khan. « Effects of deposition variables on spray-deposited MnO₂ thin films prepared from Mn(C₂H₃O₂)₂·4H₂O ». *Renewable Energy* 30, n° 15 (1^{er} décembre 2005): 2289-2302. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2005.02.010>.
- Fletcher, Louise A., Lindsey F. Gaunt, Clive B. Beggs, Simon J. Shepherd, P. Andrew Sleigh, Catherine J. Noakes et Kevin G. Kerr. « Bactericidal action of positive and negative ions in air ». *BMC Microbiology* 7, n° 1 (17 avril 2007): 32. <https://doi.org/10.1186/1471-2180-7-32>.
- Gao, Tao, Helmer Fjellvåg et Poul Norby. « A comparison study on Raman scattering properties of α - and β -MnO₂ ». *Analytica Chimica Acta* 648, n° 2 (26 août 2009): 235-39. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.06.059>.
- Gärban, Razvan Vasile. « Nanocomposites interactifs supportes en tant que photocatalyseurs contemporains et materiaux germicides : concepts et applications ». Thesis, Saint-Etienne, EMSE, 2011. <http://www.theses.fr/2011EMSE0614>.
- Gessler, Natalia N., Andrey A. Aver'yanov et Tatiana A. Belozerskaya. « Reactive Oxygen Species in Regulation of Fungal Development ». *Biochemistry. Biokhimiia* 72, n° 10 (octobre 2007): 1091-1109. <https://doi.org/10.1134/S0006297907100070>.
- Hedderich, Reiner, Rolf Müller, Yasmin Greulich, Norbert Bannert, Gudrun Holland, Petra Kaiser et Rolf Reissbrodt. « Mechanical damage to Gram-negative bacteria by surface plating with the Drigalski-spatula technique ». *International Journal of Food Microbiology* 146, n° 1 (15 mars 2011): 105-7. <https://doi.org/10.1016/j.ijfoodmicro.2011.02.005>.
- INRS. « Fiche toxicologique du monoxyde de carbone », 2009. http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_47.
- Janotti, Anderson et Chris Van de Walle. « Fundamentals of Zinc Oxide As a Semiconductor ». *Reports on Progress in Physics* 72 (1^{er} décembre 2009): 126501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>.
- Jo, Jin-Oh, Sang Baek Lee et Young Sun Mok. « Effect of Calcination Temperature of Mn_xO_y/ Γ -Al₂O₃ catalyst on Ozone Decomposition », 5-8. Varsovie, Pologne, 2017. http://www.worldresearchlibrary.org/up_proc/pdf/805-149222840305-08.pdf.

Chapitre IV : Évaluation du potentiel germicide en système dynamique ouvert

Koch, Daniel et Sergei Manzhos. « On the Charge State of Titanium in Titanium Dioxide ». *The Journal of Physical Chemistry Letters* 8, n° 7 (6 avril 2017): 1593-98. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcelett.7b00313>.

Krueger, Albert P., Evan J. Reed, Kenneth B. Brook et Matthew B. Day. « Air Ion Action on Bacteria ». *International Journal of Biometeorology* 19, n° 1 (1^{er} mars 1975): 65-71. <https://doi.org/10.1007/BF01459843>.

Kumar, Deepak, Suraj Jat, Pawan Khanna, Vijayan Narayanasamy et Shaibal Banerjee. « Synthesis, Characterization, and Studies of PVA/Co-Doped ZnO Nanocomposite Films ». *International Journal of Green Nanotechnology* 4 (19 février 2013). <https://doi.org/10.1080/19430892.2012.738509>.

Madhusudan Reddy, K, Sunkara V Manorama et A Ramachandra Reddy. « Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles ». *Materials Chemistry and Physics* 78, n° 1 (3 février 2003): 239-45. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00343-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00343-7).

Matar, Samir F., Guy Campet et Mas A. Subramanian. « Electronic properties of oxides: Chemical and theoretical approaches ». *Progress in Solid State Chemistry* 39, n° 2 (1^{er} juillet 2011): 70-95. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.04.002>.

Mora-Fonz, David, Tomas Lazauskas, Matthew R. Farrow, C. Richard A. Catlow, Scott M. Woodley et Alexey A. Sokol. « Why Are Polar Surfaces of ZnO Stable? » *Chemistry of Materials* 29, n° 12 (27 juin 2017): 5306-20. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b01487>.

Oxford, Gloria A. E. et Anne M. Chaka. « First-Principles Calculations of Clean, Oxidized, and Reduced β -MnO₂ Surfaces ». *The Journal of Physical Chemistry C* 115, n° 34 (1^{er} septembre 2011): 16992-8. <https://doi.org/10.1021/jp2037137>.

Parra, Mohammad, Padmini Pandey, Hafsa Siddiqui, Sudhakar VEDIAPPAN, Kothandam Krishnamoorthy et Fozia Haque. « Evolution of ZnO Nanostructures as Hexagonal Disk: Implementation as Photoanode Material and Efficiency Enhancement in Al: ZnO Based Dye Sensitized Solar Cells ». *Applied Surface Science* 470 (12 novembre 2018). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.11.077>.

Peri, John B. « Surface Chemistry of AlPO₄—a Mixed Oxide of Al and P ». *Discussions of the Faraday Society* 52, n° 0 (1^{er} janvier 1971): 55-65. <https://doi.org/10.1039/DF9715200055>.

Chapitre IV : Évaluation du potentiel germicide en système dynamique ouvert

Probandt, David, Thilo Eickhorst, Andreas Ellrott, Rudolf Amann et Katrin Knittel. « Microbial Life on a Sand Grain: From Bulk Sediment to Single Grains ». *The ISME Journal* 12, n° 2 (février 2018): 623-33. <https://doi.org/10.1038/ismej.2017.197>.

Qiao, Ruimin, Timothy Chin, Stephen J. Harris, Shishen Yan et Wanli Yang. « Spectroscopic fingerprints of valence and spin states in manganese oxides and fluorides ». *Current Applied Physics* 13, n° 3 (mai 2013): 544-48. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.09.017>.

Sakai, Yukio et Hideshi Hattori. « The nature of active sites on aluminum phosphate for the isomerization of butenes ». *Journal of Catalysis* 42, n° 1 (1^{er} avril 1976): 37-47. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(76\)90088-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(76)90088-9).

Schmit, France. « Catalyseurs à base d'oxyde de manganèse pour l'oxydation en voie humide catalytique de la méthylamine ». Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, 2014.

Seetawan, Urai, Suwit Jugsujinda, Tosawat Seetawan, Ackradate Ratchasin, Chanipat Euvananont, Chabaipon Junin, Chanchana Thanachayanont et Prasarn Chainaronk. « Effect of Calcinations Temperature on Crystallography and Nanoparticles in ZnO Disk ». *Materials Sciences and Applications* 2, n° 9 (27 septembre 2011): 1302-6. <https://doi.org/10.4236/msa.2011.29176>.

Shahamat, Manoucher, Morris Levin, Ishrat Rahman, Christopher Grim, John Heidelberg, Gerard Stelma et Rita Colwell. « Evaluation of Media for Recovery of Aerosolized Bacteria ». *Aerobiologia* 13, n° 4 (1^{er} décembre 1997): 219-26. <https://doi.org/10.1007/BF02694489>.

Sherman, David M. « Electronic structures of iron(III) and manganese(IV) (hydr)oxide minerals: Thermodynamics of photochemical reductive dissolution in aquatic environments ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, n° 13 (1^{er} juillet 2005): 3249-55. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.023>.

Sherman, David M. « The Electronic Structures of Manganese Oxide Minerals ». *American Mineralogist* 69, n° 7-8 (1^{er} août 1984): 788-99.

Sidheswaran, Meera A., Hugo Destailats, Douglas P. Sullivan, Joern Larsen et William J. Fisk. « Quantitative room-temperature mineralization of airborne formaldehyde using manganese oxide catalysts ». *Applied Catalysis B: Environmental* 107, n° 1 (31 août 2011): 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.032>.

Chapitre IV : Évaluation du potentiel germicide en système dynamique ouvert

Song, FangFang, Liming Wu et S. Liang. « Giant Seebeck Coefficient Thermoelectric Device of MnO₂ Powder ». *Nanotechnology* 23, n° 8 (2 mars 2012): 085401. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/8/085401>.

Srikant, Venkatesh et David R. Clarke. « On the optical band gap of zinc oxide ». *Journal of Applied Physics* 83, n° 10 (28 avril 1998): 5447-51. <https://doi.org/10.1063/1.367375>.

Tang, Chunguang, Michelle Spencer et Amanda Barnard. « Activity of ZnO polar surfaces: An insight from surface energies ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (29 août 2014). <https://doi.org/10.1039/C4CP03221G>.

Weissfeld, Alice S., Riya Augustin Joseph, Theresa V. Le, Ernest A. Trevino, M. Frances Schaeffer et Paula H. Vance. « Optimal Media for Use in Air Sampling To Detect Cultivable Bacteria and Fungi in the Pharmacy ». *Journal of Clinical Microbiology* 51, n° 10 (octobre 2013): 3172-75. <https://doi.org/10.1128/JCM.00944-13>.

Wiszniewski, Andrzej, Magdalena Szczygieł et Sławomir Hudyi. « Influence of Air-Ions on Selected Microorganisms ». *Acta Microbiologica Polonica* 52, n° 2 (2003): 201-7.

Xia, Xi, Hong Li et Zhen-Hai Chen. « The Study of Semiconduction Properties of γ - MnO₂ with Different Degrees of Reduction ». *Journal of The Electrochemical Society* 136, n° 1 (1^{er} janvier 1989): 266-71. <https://doi.org/10.1149/1.2096600>.

Xu, Yong et Martin A. A. Schoonen. « The Absolute Energy Positions of Conduction and Valence Bands of Selected Semiconducting Minerals ». *American Mineralogist* 85, n° 3-4 (1^{er} mars 2000): 543-56. <https://doi.org/10.2138/am-2000-0416>.

Yamada, Noboru, Masaaki Ohmasa et Sachio Horiuchi. « Textures in Natural Pyrolusite, β -MnO₂, Examined by 1 MV HRTEM ». *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* 42, n° 1 (1^{er} février 1986): 58-61. <https://doi.org/10.1107/S0108768186098579>.



Conclusion générale et perspectives

Bien qu'il n'existe à ce jour aucune réglementation sur les concentrations de bioaérosols dans l'air intérieur, la présence de microorganismes potentiellement pathogènes y est un enjeu. Cet enjeu est d'autant plus important que le temps passé en intérieur est bien supérieur au temps passé en extérieur dans les pays développés et croît dans les pays en développement.

La recherche bibliographique a permis d'établir les caractéristiques de l'air intérieur et de recenser les principaux microorganismes s'y trouvant. Elle a également permis d'identifier les sources de bioaérosols ainsi que leur devenir dans l'air et les risques qu'ils présentent pour la santé humaine. Le recensement des technologies utilisées commercialement pour le traitement de l'air montre que, dans les solutions impliquant des matériaux actifs germicides, la photocatalyse est la seule technologie répandue pour le traitement de l'air intérieur. Cependant, la photocatalyse a besoin d'activation énergétique pour fonctionner et les systèmes photocatalytiques utilisent des poudres nanométriques de dioxyde de titane qui peuvent causer des inflammations respiratoires si elles se retrouvent dans l'air traité. L'exploration de matériaux innovants pour le traitement de l'air permettant de résoudre ces deux défauts des systèmes photocatalytiques semble donc pertinente et c'est le premier objectif de cette thèse.

L'étude de la littérature a également révélé que la plupart des tests permettant l'évaluation du potentiel germicide d'un matériau se font avec des suspensions microbiennes aqueuses et des longs temps de contact entre le matériau testé et la suspension allant de quelques minutes à plusieurs heures. Dans un système de traitement d'air, il n'y a ni long temps de contact ni suspension aqueuse. Cela pose un problème quant à la pertinence de ces tests dans le cadre du développement de matériaux pour le traitement de l'air. Par conséquent, le second objectif de cette thèse est la création et l'utilisation de systèmes analytiques permettant l'évaluation du potentiel germicide des matériaux pour le traitement de l'air dans des conditions proches des conditions réelles d'utilisation.

Pour répondre à ces objectifs, quatre matériaux actifs ont été développés en utilisant trois composants actifs. Les composants actifs sélectionnés suite à l'étude bibliographique sont l'argent pour ses capacités germicides par accumulation dans les cellules, l'oxyde de manganèse pour ses propriétés oxydantes et l'oxyde de zinc pour sa structure cristalline permettant l'obtention de

Conclusion générale et perspectives

nanostructures aiguës. Pour limiter les risques de relargage de poudres nanométriques dans l'air traité, les composants actifs ont été chimiquement déposés en surface de billes macroscopiques d'alumine activée.

Afin d'évaluer le potentiel germicide des matériaux élaborés, des tests ont été réalisés dans différentes conditions. Des tests de zone d'inhibition ont ainsi été effectués, ce sont des tests en conditions statiques avec des suspensions microbiennes aqueuses. Pour réaliser des essais en conditions d'utilisation réalistes des matériaux, une unité pilote fonctionnant en circuit fermé avec de l'air ambiant a été conçue. Cette unité pilote permet de faire circuler de l'air à une vitesse donnée à travers les matériaux et le Biotrak 9510-BD couplé à ce pilote assure le suivi l'évolution de la concentration en microorganismes au sein du volume d'air ainsi traité. D'autres essais en conditions dynamiques, cette fois en système ouvert, ont pu être effectués grâce aux installations développées conjointement avec les partenaires du projet NANOGUARD2AR dans lequel s'inscrit cette thèse. Une unité ouverte de traitement d'air avec évaluation de l'efficacité par biocollecteur à impaction solide a ainsi été utilisée pour tester deux des matériaux actifs développés. Enfin, une unité de test comprenant un rideau d'air et une pièce modèle à traiter a permis de tester le matériau actif le plus prometteur.

Les tests de zone d'inhibition (III.2) ont mis en évidence une action germicide diffusive des matériaux contenant du dioxyde de manganèse ou de l'argent. En particulier, les billes $\text{Ag/TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont montré le plus important potentiel antifongique ainsi que des propriétés antibactériennes envers les bactéries Gram positive et Gram négative. Cela fait des billes $\text{Ag/TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ le matériau au plus fort potentiel antimicrobien selon ces tests. Cependant, ces propriétés n'ont pas été observées lors des tests en conditions dynamiques réalisés avec l'unité pilote développée au sein du C2MA (III.3). En effet, lors des tests avec de l'air ambiant, les billes $\text{Ag/TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont régulièrement les moins efficaces des matériaux testés. A faible vitesse (0,2-0,4 m/s), ce sont les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui traitent l'air le plus efficacement. Lors des essais entre 0,7 et 4 m/s, ce sont les billes avec des structures de zinc, en particulier les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, qui ont la meilleure efficacité antimicrobienne. Les billes $\text{Ag/ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'ont pas de meilleurs résultats que les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les résultats obtenus avec les matériaux contenant de l'argent montrent que l'usage d'argent n'est pas pertinent dans le cadre du traitement de l'air intérieur et ce malgré ses capacités germicides lors des tests statiques. Les tests menés en conditions dynamiques avec arrivée d'air contaminé et biocollecteur (IV.1) sur les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont corroboré les résultats précédents. Les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ couplées à une haute vitesse (1,3-1,6 m/s) obtiennent la meilleure efficacité de traitement et surpassent en efficacité le système de traitement photocatalytique testé selon la même méthode. De plus, les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ne produisent pas d'ozone, de monoxyde de carbone ou d'importantes quantités de particules fines lors

Conclusion générale et perspectives

de leur utilisation. Les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ peuvent émettre des particules fines lorsqu'elles sont utilisées à une vitesse de 1,3-1,6 m/s, vitesse qui est totalement inadaptée à leur utilisation puisqu'elle correspond au minimum d'efficacité de traitement.

Selon le test appliqué, les matériaux semblant être les plus performants ne sont pas les mêmes. En particulier, les tests en conditions statiques ont donné des résultats très différents des tests dynamiques. Lors des tests en conditions statiques ce sont les matériaux argentés, $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ainsi que les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui ont manifesté une activité germicide. Cependant, ni les billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ni les billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ n'ont montré d'activité spécifique de l'argent en conditions dynamiques. Cette discordance indique que les tests en conditions statiques ne sont pas suffisants pour évaluer le potentiel germicide de matériaux pour le traitement de l'air. De plus, en conditions dynamiques, la vitesse influe sur les capacités relatives des matériaux à traiter l'air. Ainsi les billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont une efficacité de traitement spécifique à faible vitesse tandis que les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont plus performantes lorsque la vitesse augmente.

L'efficacité des billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lors des tests dynamiques est attribuable à sa capacité à générer des dérivés réactifs de l'oxygène sans activation énergétique. En effet, ses électrons peuvent passer dans la bande de conduction par effet tunnel et la réactivité des couples trous électroniques/électrons ainsi formés est renforcée par le support accepteur qui agit comme pompe à électrons. Les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ semblent agir en causant mécaniquement des dommages aux microorganismes. Il est également plausible que la polarité des lamelles d'oxyde de zinc contribue à la sédimentation des bioaérosols. Globalement, les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ semblent être les matériaux le plus prometteurs et c'est pourquoi ce sont eux qui ont été testés dans un système de traitement avec rideau d'air.

Les essais avec le système de traitement comprenant le rideau d'air (IV.2) ont également mis en évidence l'efficacité spécifique des billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En effet, à la vitesse appliquée d'1 m/s, les billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont une efficacité de traitement de 27 ± 13 % tandis que les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont une efficacité de 70 ± 2 %. Ces résultats montrent l'intérêt de l'usage de billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour le traitement de l'air intérieur dans une unité de traitement complexe.

Ces travaux ont donc permis d'explorer de nouvelles voies pour le traitement de l'air intérieur et de mettre en avant l'intérêt de tests gazeux dynamiques à différentes vitesses pour l'évaluation du potentiel germicide de matériaux amenés à fonctionner dans ces conditions. De plus, ces travaux ont été intégrés au projet NANOGUARD2AR et la collaboration avec le Laboratoire National d'Ingénierie Civile (LNEC, Lisbonne) a permis de confirmer la pertinence des billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comme part d'un système complexe de traitement et séparation de l'air intérieur.

Conclusion générale et perspectives

Diverses perspectives ressortent des travaux menés. De fait, par son aspect prospectif, les matériaux développés bénéficieraient de plus d'études.

Une meilleure caractérisation de la composition des billes, par XPS par exemple, serait intéressante. Par ailleurs, une étude du vieillissement des matériaux en fonctionnement permettrait d'établir un temps de fonctionnement optimal des matériaux dans l'optique d'une application industrielle.

Concernant les billes composites $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, l'étude d'autres structures cristallines de l'oxyde de zinc serait pertinente. En effet, rien ne garantit que la structure obtenue lors de cette étude soit la structure optimale pour l'inactivation des bioaérosols. Il serait également pertinent de se pencher sur l'efficacité de ce type de traitements envers les bactéries Gram-négative et Gram-positive. En effet, les tests menés sur la flore totale ont montré un effet sur les bactéries aéropoortées. Cependant, la littérature indique que les bactéries Gram-positive sont peu sensibles à l'endommagement mécanique et il conviendrait donc de vérifier si cela est vrai avec les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Quant aux billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui ont également montré une activité germicide dans l'air en conditions dynamiques, il conviendrait d'une part de tester des billes $\text{MnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour mesurer l'impact de la couche de phosphate d'aluminium et d'autre part d'explorer les propriétés d'autres oxydes métalliques là encore pour optimiser le traitement.

Enfin, les billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ peuvent ne pas être le meilleur support pour une utilisation industrielle. Il serait donc intéressant d'explorer d'autres géométries et d'autres céramiques, en particulier des céramiques alvéolaires, afin de vérifier la pertinence du choix de la γ -alumine comme celui des billes.



Annexes

Annexe 1 : Membres du projet NANOGUARD2AR	202
Annexe 2 : classification IUPAC des courbes de physisorption des gaz	204
Annexe 3 : Influence du support sur les structures d'argent obtenues par dépôt photochimique	210

Annexe 1 : Membres du projet NANOGUARD2AR

Le projet NANOGUARD2AR est mené par treize institutions, académiques et privées, situées en Europe. La liste des partenaires est exposée en Figure 99. Les travaux présentés dans ce manuscrit en [II.4.3](#) et [IV.1](#) sont le résultat d'une collaboration avec le DIPE (Bénéficiaire 5) et avec Ar Diagnostic (Bénéficiaire 7). Les tests avec rideau d'air détaillés en [II.4.4](#) et [IV.2](#) sont quant à eux le fruit de l'association du C2MA où a été réalisée cette thèse et du LNEC (Bénéficiaire 2).

List of participants

Participant No*	Participant organisation name	Country
ACADEMIC BENEFICIARIES		
Coordinator UNI Beneficiary (1)	NOVA ID www.fct.unl.pt ASSOCIACAO PARA A INNOVACAO E ESENVOLVIMENTO DA FCT	PORTUGAL
RTO Beneficiary (2)	LNEC www.lnec.pt LABORATORIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL	PORTUGAL
RTO Beneficiary (3)	C2MA http://c2ma.mines-ales.fr/ CENTRE OF MATERIALS ECOLE DES MINES D'ALÈS – INSTITUT MINES- TELECOM	FRANCE
UNI Beneficiary (4)	CNRS/UPS http://www.lcp.u-psud.fr CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD	FRANCE
RTO Beneficiary (5)	DIPE www.fi.dn.ua/site/en/ DONETSK INSTITUTE OF PHYSICS & ENGINEERING NAMED AFTER O.O. GALKIN, NAS OF UKRAINE	UKRAINE
PTO Beneficiary (6)	ISQ http://www.isq.pt INSTITUTO DE SOLDADURA E QUALIDADE	PORTUGAL
NON-ACADEMIC BENEFICIARIES		
SME Beneficiary (7)	AR DIAGNOS www.ardiagnostic.pt AR DIAGNOSTIC, TECNOLOGIAS DE MONITORIZAÇÃO E CONTROLO DO AR, LDA	PORTUGAL
SME Beneficiary (8)	NANOTECH http://www.ntc.co.ua/ NANOTECHCENTER LLC	UKRAINE
SME Beneficiary (9)	TERA TERA ENVIRONMENT http://www.tera-environnement.com	FRANCE
SME Beneficiary (10)	AMBISALUD http://www.ambisalud.es/ AMBISALUD CALIDAD AMBIENTAL SL	SPAIN
SME Beneficiary (11)	MRC www.mrc.org.ua MATERIALS RESEARCH CENTRE	UKRAINE
SME Beneficiary (12)	OCM http://www.oc-metalchem.com/ ORRION CHEMICALS METALCHEM	FRANCE
THIRD COUNTRY		
UNI Partner (13)	BSU www.bsu.by/en/ BELARUSIAN STATE UNIVERSITY	BELARUS

Figure 99 : Membres du projet NANOGUARD2AR

Annexe 2 : classification IUPAC des courbes de physisorption des gaz

Il est régulièrement fait mention dans le sous-chapitre [III.1](#) de la classification IUPAC des courbes obtenues lors d'essais de physisorption. Cette classification a été publiée dans un rapport technique écrit par [Thommes et al](#) en 2015. Cette annexe présente les différents types de courbes, leur classification et les informations que le type de courbe fournit sur la porosité du matériau étudié.

Les différentes courbes d'isothermes de physisorption et leur classification IUPAC sont exposées en Figure 100.

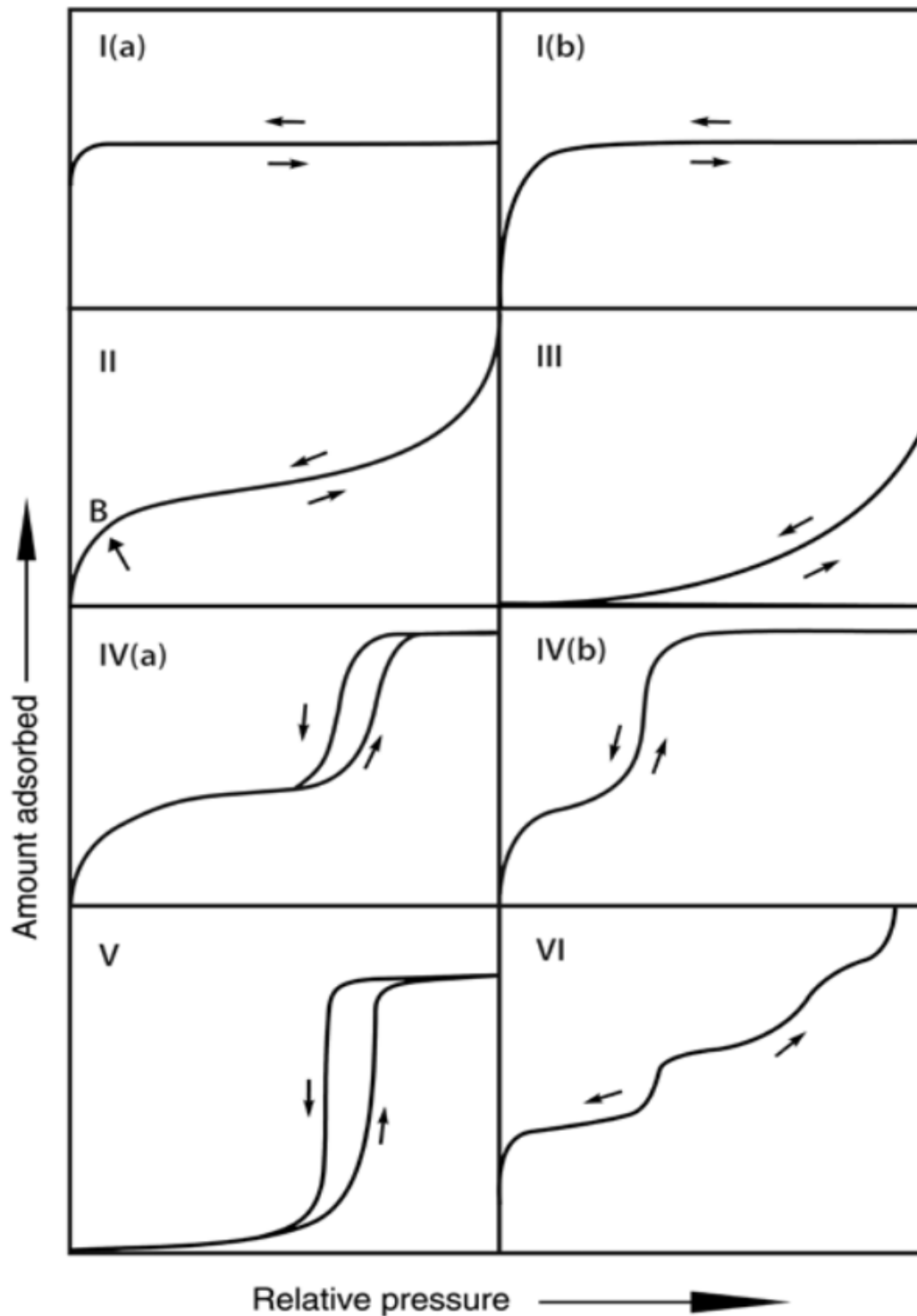


Figure 100 : Classification des isothermes de physisorption [Thommes et al. 2015]

Annexes

Les isothermes réversibles de type I correspondent à des matériaux microporeux avec très peu de mésopores. Le type I(a) sera observé lorsque les micropores ont un diamètre inférieur ou égal au nanomètre tandis que le type I(b) correspond lui à une microporosité avec des pores de tailles variés pouvant aller jusqu'à 2,5 nm de diamètre.

Les isothermes de type II sont également réversibles. Elles se rapportent à des matériaux non poreux ou macroporeux. Le point B quand il est marqué correspond à la fin de l'adsorption monocouche sur le matériau. Lorsque la courbe ne s'incurve pas de façon prononcée et qu'il est impossible de déterminer un point B, cela implique que de l'adsorption multicouches commence avant que l'adsorption monocouche soit faite sur toute la surface du matériau. Il ne semble pas y avoir de limite à l'épaisseur de couches adsorbées, la quantité adsorbée tend donc vers l'infini quand la pression relative tend vers 1.

Les isothermes de type III sont assez proches de ceux de type II et correspondent d'ailleurs également à des solides non poreux ou macroporeux. L'absence de point B indique la présence de sites favorables d'adsorption où l'adsorption multicouches commence sans qu'une couche ait été adsorbée sur tout le matériau. Du fait de ces sites favorables, la quantité adsorbée atteint un palier fini quand la pression relative p/p^0 est de 1.

Les isothermes de type IV sont obtenus pour des matériaux mésoporeux. Une des caractéristiques de ces isothermes est la présence d'un plateau d'adsorption final. Les isothermes IV(a) présentent un phénomène d'hystérésis qui suit la condensation capillaire. Cela indique que les pores dépassent en taille un diamètre critique (qui est de 4 nm pour l'adsorption par diazote à 77 K, paramètres utilisés lors des analyses menées dans le cadre des travaux présentés dans cette thèse). Lorsque les mésopores ont un diamètre inférieur au diamètre critique, les isothermes sont réversibles et la courbe obtenue est de type IV(b).

Les isothermes de type V sont peu courants et sont observés lorsque les interactions entre le matériau étudiés et le gaz d'adsorption ont des interactions faibles, ce qui explique qu'à une pression relative faible, ces isothermes ressemblent à ceux de type III. Lorsque la pression relative augmente, il y a remplissage des pores.

Les isothermes de type IV sont des isothermes réversibles avec une augmentation « en escalier » correspondent à des surfaces uniformes non poreuses. Chaque « marche d'escalier » correspond à une couche d'adsorption.

Une classification des types de boucles d'hystérésis est également fournie par [Thommes et al. 2015](#).

Les principaux types de boucles d'hystérésis présentes dans les essais de physisorption sont présentés en Figure 101.

L'hystérésis se produit lorsque l'adsorption et la désorption ne se produisent pas de la même façon, ce qui illustre que le phénomène n'est pas totalement réversible.

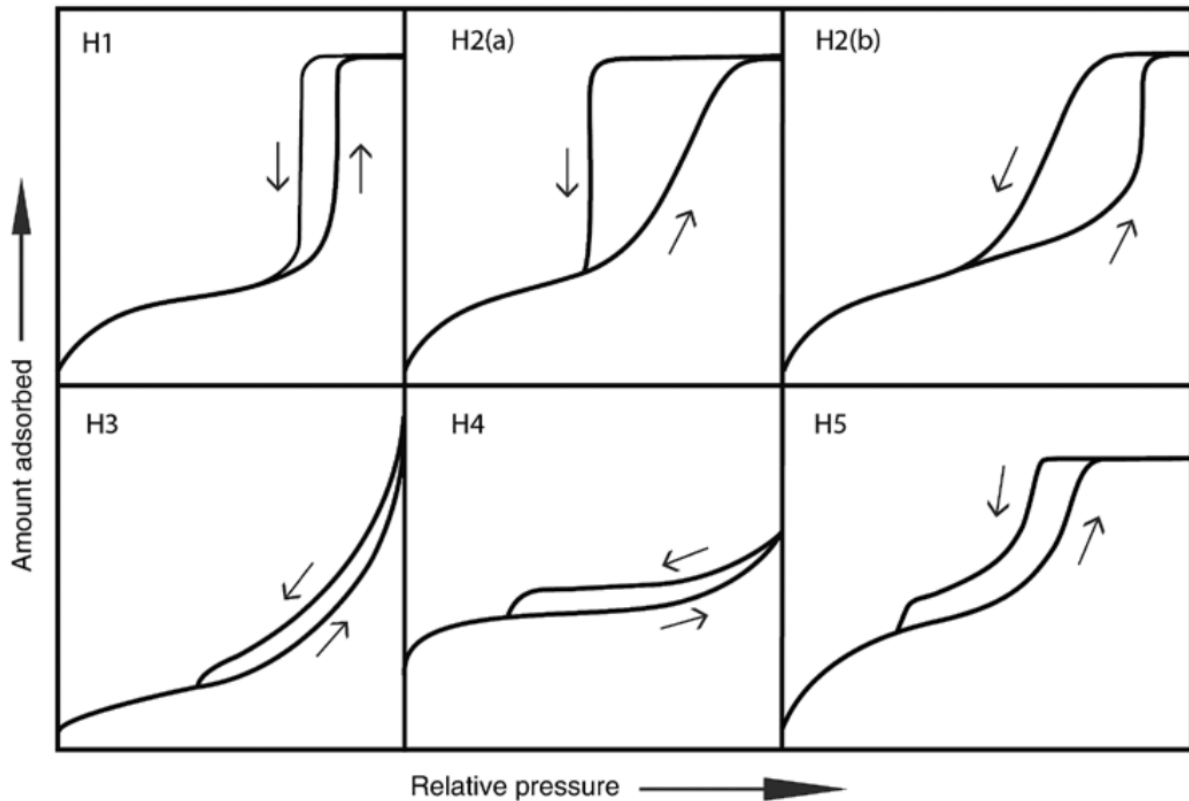


Figure 101 : Classification des boucles d'hystérésis au sein des isothermes de physisorption [Thommes et al, 2015]

Les hystérésis de type H1 correspondent à des matériaux mésoporeux avec peu d'effets de réseau dont les pores ont une très faible dispersion en taille.

Les hystérésis de type H2 se rapportent à des matériaux qui présentent d'importants effets de réseau. La désorption abrupte des hystérésis H2(a) est attribuable à un phénomène de blocage de pores suivi d'une percolation dans une gamme de pores très proches en taille ou à de l'évaporation induite par cavitation. Les hystérésis H2(b) sont également dues à un phénomène de blocage des pores mais avec une distribution de taille de pores bien plus étendue.

Les boucles d'hystérésis de type H3 sont obtenues pour des agrégats non rigides de particules en forme de plaquettes (comme les argiles) et pour les matériaux avec des réseaux de macropores qui ne sont pas totalement remplis par le condensat. Les deux caractéristiques majeures de ces boucles d'hystérésis sont une branche d'adsorption ayant un profil semblable aux isothermes de type III et la limite inférieure de la boucle d'hystérésis est normalement situé à la pression de cavitation.

Annexes

Les hystérésis de type H4, dont la boucle d'hystérésis est semblable au type H3, sont associées avec des agrégats de matériaux nanoporeux. La branche d'adsorption est semblable aux isothermes de physisorption de type I et II, indiquant un remplissage de micropores.

Les hystérésis de type H5 sont peu courantes et correspondent à des matériaux qui ont une mésoporosité complexe composée de mésopores ouverts et de mésopores partiellement bouchés.

Annexe 3 : Influence du support sur les structures d'argent obtenues par dépôt photochimique

Dans les travaux présentés au sein de cette thèse, un dépôt d'argent par réaction photochimique du nitrate d'argent a été effectué sur deux matériaux : des billes $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et des billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Bien qu'effectuées dans des conditions similaires, les deux dépôts ne présentent ni le même aspect macroscopique ni la même structure microscopique. En effet, comme le montre la Figure 102, les billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ présentent une surface grisâtre inhomogène tandis que les billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont d'un gris foncé homogène en surface.



Figure 102 : Billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (à gauche) et Billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (à droite)

Au-delà de la différence visible à l'œil nu, les analyses MEBE et EDS ont révélé que les structures microscopiques sont également très différentes, et ce malgré une teneur en argent comparable (7,2 % pour les billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et 6,7 % pour les billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Comme illustré par la Figure 103, les billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ présentent des nano-dentelles d'argent avec une grande surface spécifique tandis que les billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ présentent des concrétions de cylindres micrométriques d'argent. Comme expliqué en III.1.7, cette différence peut s'expliquer par une affinité différente de l'argent pour ces supports, hypothèse qui est supportée par la différence de cinétique des dépôts. En effet, pour obtenir une teneur en argent comparable, les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont été soumises à 32 minutes d'irradiation dans une solution de nitrate d'argent tandis que les billes $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont été irradiées pendant 1 heure.

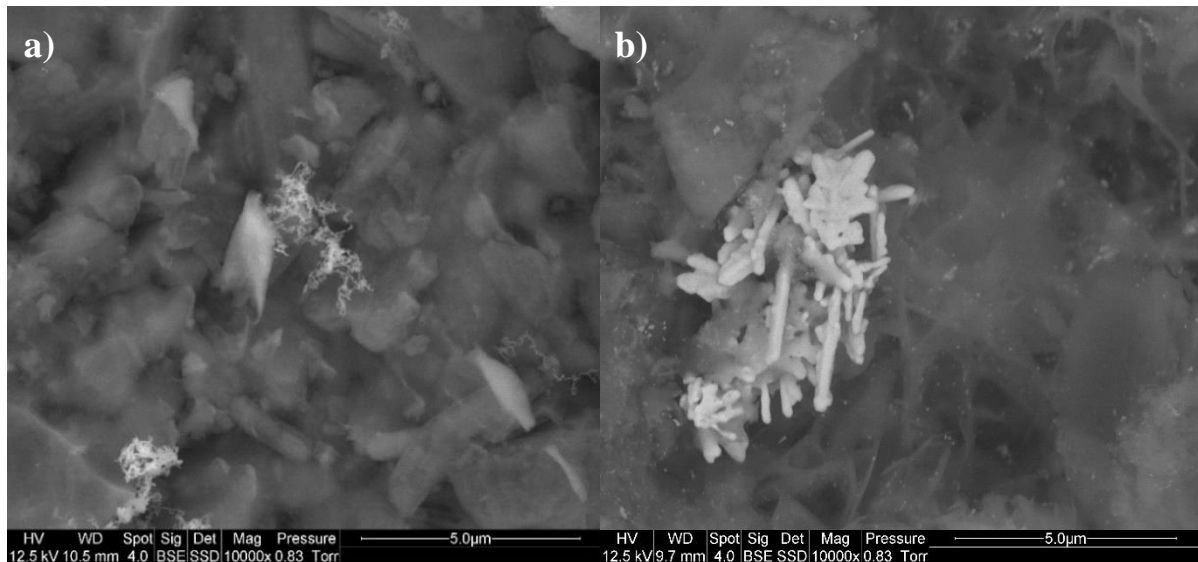


Figure 103 : Images MEBE-BSE a) des billes $\text{Ag/TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et b) des billes $\text{Ag/ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Cette différence interroge quant aux structures qui pourraient être obtenues avec d'autres supports. Or, au début du dépôt photochimique d'argent sur les billes $\text{Ag/TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, avant que l'activation lumineuse ne soit démarrée, certaines billes se sont fendues. Ce phénomène est dû à l'augmentation de la pression dans les pores lorsque l'eau essaye d'y rentrer alors que de l'air s'y trouve et concerne une faible portion des billes. Cependant, ce n'est pas le phénomène de fissure qui est intéressant ici mais sa conséquence. Le dépôt photochimique a donc été fait sur la surface $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mais également sur l'intérieur de la bille qui n'a pas la même composition que la surface et qui, après observation à l'œil nu, semble avoir plusieurs compositions différentes. Les billes fendues obtenues présentent en effet un centre gris foncé et un pourtour blanc, comme en témoigne la Figure 104.



Figure 104 : Intérieur de billes $\text{Ag/TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ s'étant fissurées au début du dépôt photochimique d'argent

Pour mieux comprendre à quoi correspondent ces différentes zones de couleur, une analyse MEBE-BSE ainsi qu'une analyse élémentaire par EDS ont été réalisées. La Figure 105 montre l'entièreté de l'intérieur de la bille fendue. Les zones claires sur les bords de l'image correspondent à une colle utilisée pour mieux fixer l'échantillon. Deux à trois zones semblent se distinguer. Ainsi il y a clairement une zone apparaissant comme plus claire (donc contenant des atomes plus lourds) au centre et une zone plus foncée en périphérie de la bille coupée. Une zone mixte semble également être présente.

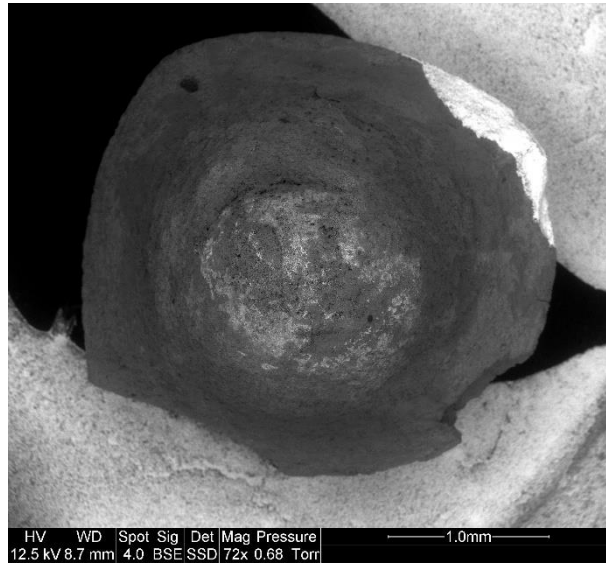


Figure 105 : Image MEBE-BSE d'un intérieur de bille Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ fissurée

Une étude plus approfondie de la zone centrale montre des structures micrométriques claires (donc attribuables à l'argent) qui forme des globules de l'ordre du micromètre ainsi que de façon éparse des aiguilles d'environ 5μm. La Figure 106 présente deux images MEBE-BSE de la zone centrale et de ces structures.

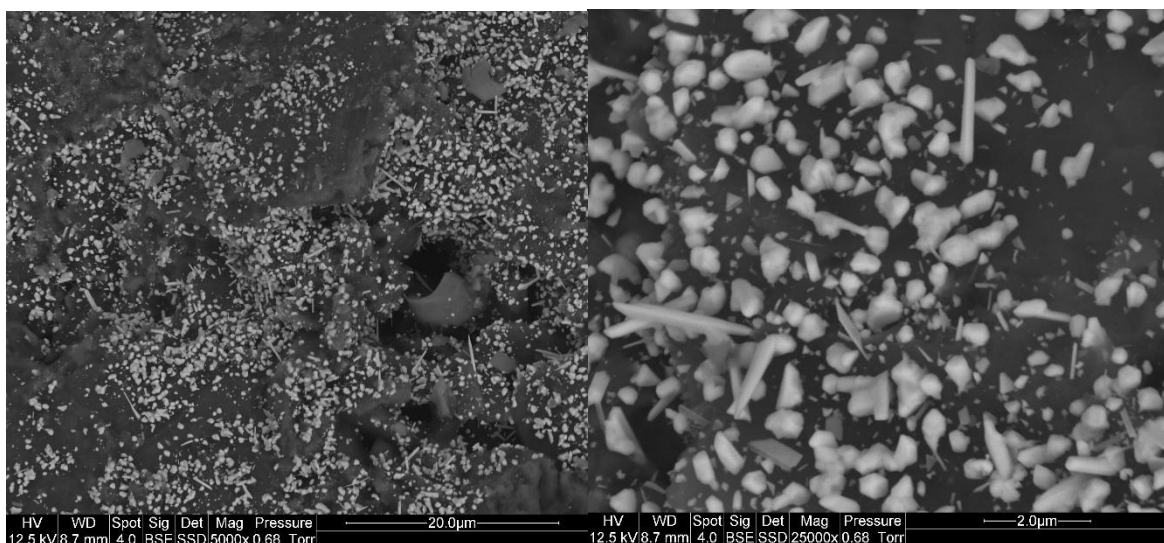


Figure 106 : Images MEB-BSE de la zone centrale de l'intérieur d'une bille Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ fissurée

L'analyse EDS (Figure 107) confirme la présence d'argent. Elle montre de plus un part d'argent bien plus importante que sur la surface des billes puisque l'argent en surface des billes Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ représente 7,2% de sa masse tandis que cela représente 37,6 % de la zone centrale intérieure des billes fissurées. Une autre différence remarquable avec la surface des billes est la teneur en phosphore. En effet, il n'y en a quasiment pas dans cette zone centrale tandis qu'il y en avait 8,2% en surface. Le phosphore dans ces billes ne peut avoir qu'une origine, l'acide phosphorique H₃PO₄ utilisé pour former la couche de phosphate d'aluminium AlPO₄. Cette origine nous fournit deux informations : d'abord, cela indique qu'il n'y a pas eu formation de phosphate d'aluminium dans le cœur de la bille qui fait 1 mm de diamètre. Cela peut s'expliquer par le temps court de réaction choisi pour le dépôt de phosphate d'aluminium (5 minutes en solution d'acide phosphorique puis rinçage à l'eau distillée). Ensuite, cela indique que l'argent se dépose plus favorablement sur le composite TiO₂/γ-Al₂O₃ que sur le composite TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃. Et même, cela indique que l'argent se dépose plus favorablement sur γ-Al₂O₃ que sur AlPO₄. Cette dernière déduction découle de l'observation des clichés MEBE-BSE de la surface des billes Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ présentés en Figure 71. Sur ces images, les dépôts d'argent se font uniquement sur les dépôts de dioxyde de titane (dépôt craquelé) et pas sur la couche de phosphate d'aluminium. A contrario, sur la Figure 106, le dépôt est principalement sur la couche de γ-Al₂O₃. Cela illustre bien que le support a un impact important sur la façon dont l'argent se dépose et croît en surface du matériau.

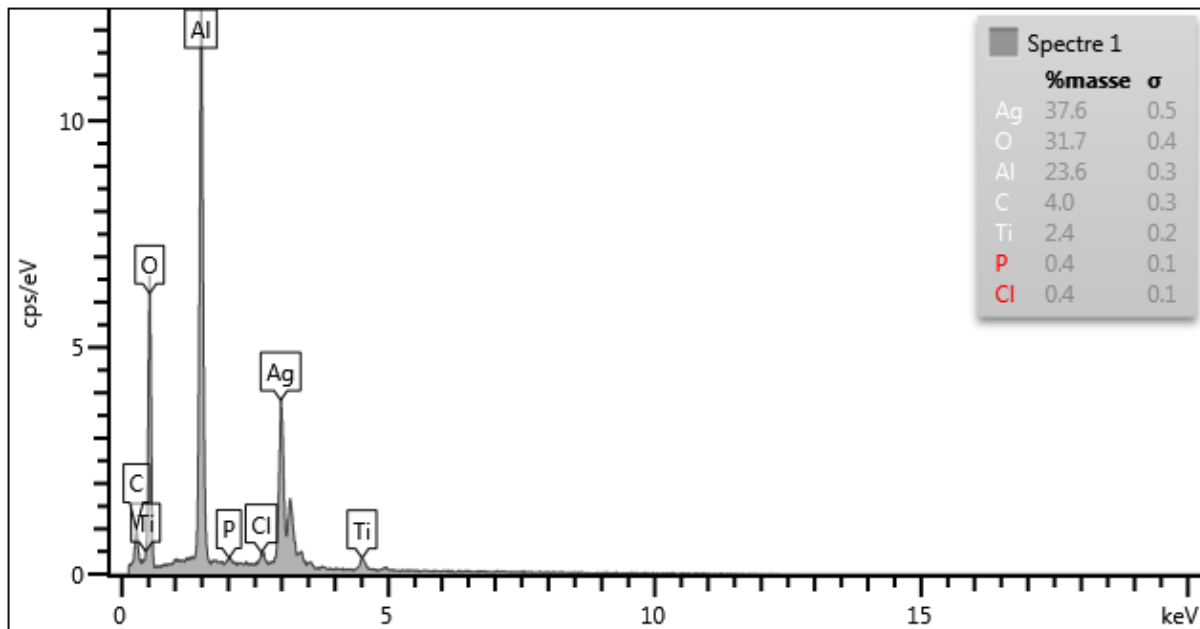


Figure 107 : Analyse EDS de la zone centrale de l'intérieur d'une bille Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ fissurée

Des images MEBE-BSE ont également été réalisées sur la zone périphérique de la bille (apparaissant foncée sur la Figure 105 et claire sur la Figure 104) ainsi que sur la frontière entre les deux zones, comme exposé en Figure 108. L'image de la zone frontière montre clairement une discontinuité entre la zone centrale et la zone périphérique. Elle montre également la présence de dépôts d'argent dans la zone périphérique et ce bien que cette zone soit blanche à l'œil nu et semblait donc à première vue ne pas avoir d'argent à sa surface. En regardant de plus près la zone périphérique, il apparaît qu'il y a de l'argent qui s'est déposé sur le gel craquelé à la morphologie caractéristique qui est le dépôt de dioxyde de titane. Les structures d'argent sont principalement des fines aiguilles de longueur inférieure au micromètre mais des globules micrométriques sont également présents. C'est donc des structures un peu différentes de celles trouvées dans la zone centrale et très différentes de celles à la surface des billes Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃.

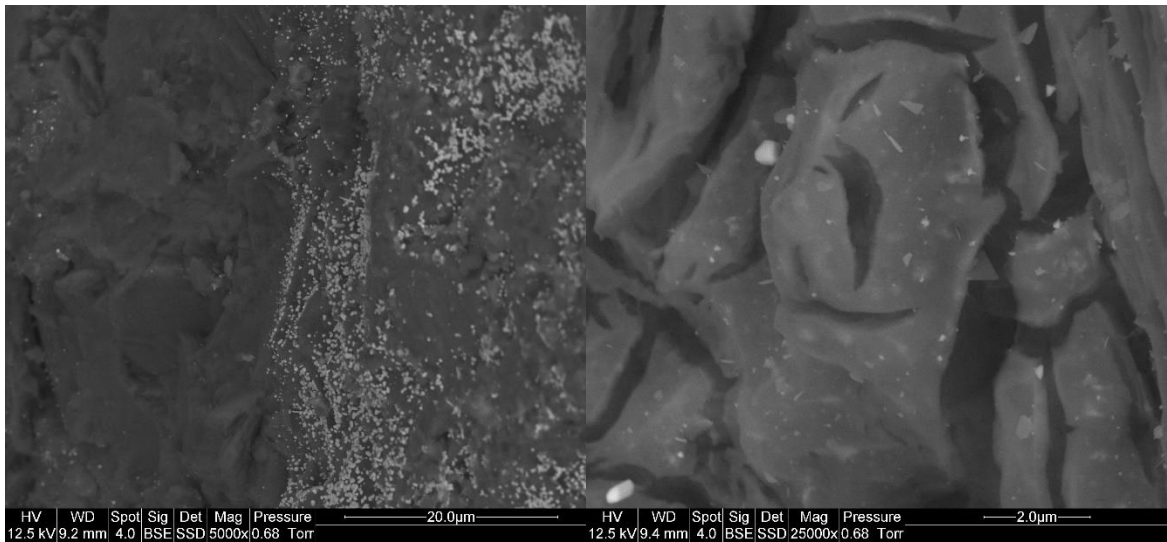


Figure 108 : Images MEB-BSE de la zone frontière (à gauche) et de la zone périphérique (à droite) de l'intérieur d'une bille Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ fissurée

L'analyse élémentaire par EDS, présentée en Figure 109, apporte de nouveaux éléments pour comprendre la diversité de structures observées. La première information remarquable que fournit ce spectre, c'est la forte présence de carbone. Si une part de ce carbone peut être dû à du dépôt de poussière, cela n'explique pas qu'il y en ait autant. Lors des synthèses successives, les billes n'ont été soumises qu'une fois à un composé carboné, l'isopropoxyde de titane, lors du dépôt de TiO₂ (voir [II.2.4](#)). Ce composé réagit en formant de l'isopropanol. Lors de la calcination à 500°C après le dépôt de dioxyde de titane, il est possible qu'une partie de l'isopropanol contenu dans les pores et le carbone en provenant n'ait pas pu être évacué par la bille et ait été retenu majoritairement dans la zone périphérique. Cette explication demeure cependant une hypothèse et des études complémentaires seraient nécessaires pour la valider.

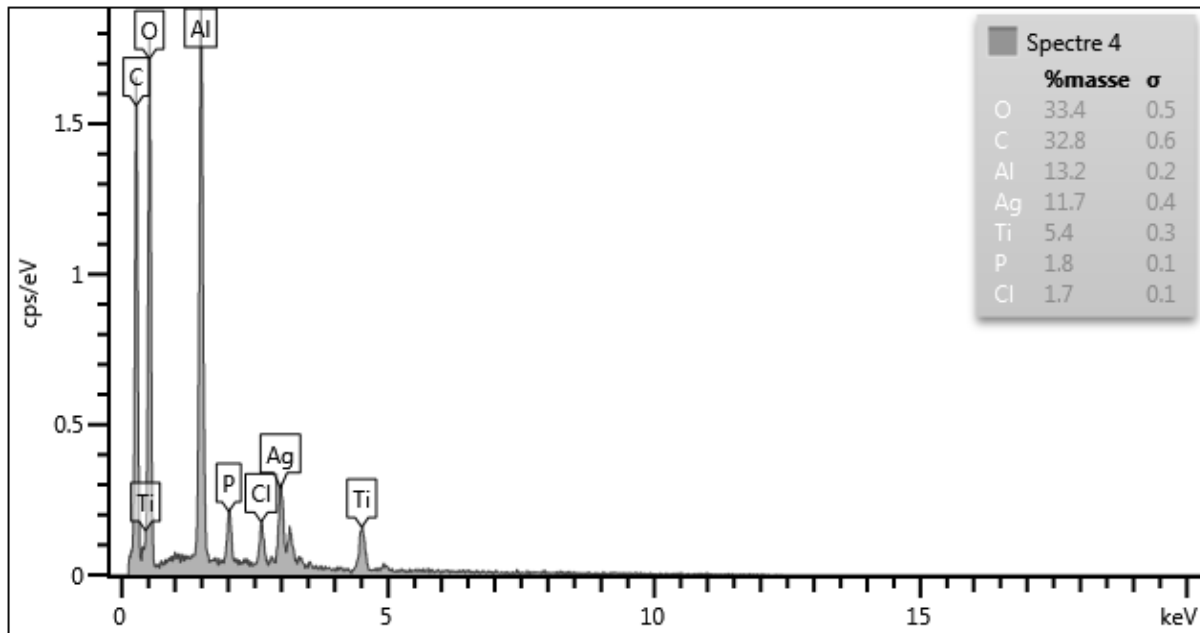


Figure 109 : Spectre EDS de la zone périphérique de l'intérieur d'une bille Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ fissurée

Un autre élément d'importance sur la Figure 109 est la proportion de phosphore qui est bien plus importante que dans la zone centrale tandis que la proportion d'argent y est plus faible. Ce phosphore indique la présence de phosphate d'aluminium, sur lequel l'argent ne se dépose pas (Figure 108). Si l'on s'intéresse à la composition de la surface des billes Ag/TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃ exposée en Figure 70, la proportion de phosphore est plus importante (8,2%) tandis que celle d'argent est moindre (7,2%). Tous ces éléments vont dans le sens d'un rôle majeur de la surface d'accueil sur les microstructures d'argent obtenues. En particulier la nano-dentelle d'argent obtenue en surface n'est possible que parce qu'il y a une couche de phosphate d'aluminium qui recouvre la γ-Al₂O₃ puisque sans cette couche, les structures obtenues correspondent à la zone centrale de l'intérieur de la bille (Figure 106). Par ailleurs, ces observations corroborent la proposition d'explication faite en [III.1.7](#) sur le rôle du phosphate d'aluminium AlPO₄ dans la cinétique de dépôt de l'argent sur les billes TiO₂/AlPO₄/γ-Al₂O₃.

La diversité des structures obtenues en fonction du composite sur lequel le dépôt photochimique d'argent a été réalisée montre que le support est déterminant lorsqu'une structure particulière est recherchée. Des travaux approfondissant le rôle du support lors du dépôt et les possibilités de contrôle des morphologies produites seraient intéressants pour mieux comprendre les phénomènes en jeu.



Productions scientifiques et actions de rayonnement

Les travaux menés au cours des trois années de la thèse ont conduit à des actions de rayonnement vis-à-vis du grand public et vis-à-vis des scientifiques ainsi qu'à des productions scientifiques pour la Commission Européenne d'une part et pour le plus grand nombre de l'autre (publication en accès libre). Ces productions scientifiques et actions de rayonnement sont listées ci-dessous par ordre chronologique :

- ❖ **Journée de la Recherche**, 12 octobre 2017, IMT-Mines Alès, France.
 - Chauvin, Aliénor, Sandrine Bayle, Lionel Sabourin et Alexis Evstratov. « Matériaux nanocomposites germicides non photocatalytiques pour l'assainissement de l'air intérieur ». Poster.
 - Chauvin, Aliénor. « Matériaux nanocomposites germicides non photocatalytiques pour l'assainissement de l'air intérieur ou la stratégie du hérisson ». Présentation orale de la thèse en 180 secondes (MT180). Prix du public.

- ❖ Chauvin, Aliénor. « **Exchange between the MRC (Kyiv) and the C2MA (Alès) in the framework of RISE program _ WP 2** ». Rapport pour la Commission Européenne, 13 p. 6 novembre 2017.

- ❖ Chauvin, Aliénor, Alexis Evstratov et Lionel Sabourin. « **Contribution to the tasks “Design the NANOGUARD2AR system working units (2.1)” and “NM-driven marco-scale dark-operating units (2.1.3)”** ». Rapport pour la Commission Européenne, 26 p. 30 décembre 2017.

- ❖ Chauvin, Aliénor et Alexis Evstratov. « **Nanomaterials-based innovative engineering solutions to ensure sustainable safeguard to indoor air** ». Communication orale dans le cadre du projet NANOGUARD2AR. *Second Workshop: Engineering Design for Indoor Quality*. Lisbonne, Portugal. 26-27 Février 2018.

- ❖ Dutheil de la Rochère, Aliénor. « **Dynamic Tests of non Photocatalytic Composite Materials for the Indoor Air Sanitation: Method and Main Results** ». Communication orale dans le cadre du projet NANOGUARD2AR. *NANOGUARD2AR Summer School*. Alès, France. 2-4 juillet 2018.
- ❖ Dutheil de la Rochère, Aliénor. « **Tutorial classes N°1 on the non-photocatalytic indoor air conditioning** ». Encadrement de travaux pratiques à destination des membres du projet NANOGUARD2AR. *NANOGUARD2AR Summer School*. Alès, France. 2-4 juillet 2018.
- ❖ Dutheil de la Rochère, Aliénor, Alexei Evstratov, Sandrine Bayle et Lionel Sabourin. « **Indoor air disinfection in dynamic dark operating conditions** ». Communication orale lors d'un congrès. *5th International Conference on Advances in Chemical Engineering & Technology*. Londres, Royaume-Uni. 4-5 octobre 2018.
 - Résumé publié dans le *Journal of Advanced Chemical Engineering* 8 (octobre 2018): 41. <https://doi.org/10.4172/2090-4568-C3-011>.
- ❖ **Journée de la Recherche**, 11 octobre 2018, IMT-Mines Alès, France.
 - Dutheil de la Rochère, Aliénor. «Matériaux nanocomposites germicides non photocatalytiques pour l'assainissement de l'air intérieur ». Présentation en vidéo de la thèse en 180 secondes (MT180).
- ❖ Dutheil de la Rochère, Aliénor. « **Exchange between Ar Diagnostic (Faro) and the C2MA (Alès) in the framework of RISE program _ WP 2** ». Rapport pour la Commission Européenne, 11 p. 11 novembre 2018.
- ❖ Dutheil De La Rochère, Aliénor, Alexei Evstratov, Lionel Sabourin et Sandrine Bayle. « **Matériaux nanocomposites germicides pour l'assainissement de l'air intérieur** ». Communication orale lors d'un congrès. *Matériaux 2018*. Strasbourg, France. En p57 du programme. 19-23 novembre 2018.
- ❖ Evstratov, Alexis et Aliénor Dutheil de la Rochère. « **A MnO₂-based interactive ROS generator and a ZnO-based desert-rose-shaped cellular destructor as innovative dark-operating germicidal materials (DOGM) conceived and applied for antimicrobial indoor air conditioning** ». Rapport pour la Commission Européenne. 11p. 30 décembre 2018.
- ❖ Dutheil de la Rochère, Aliénor. « **Second exchange between Ar Diagnostic (Faro) and the C2MA (Alès) in the framework of RISE program _ WP 2** ». Rapport pour la Commission Européenne, 12 p. 7 mars 2019.

- ❖ **Journée de la Recherche**, 10 octobre 2019, IMT-Mines Alès, France.
 - Dutheil de la Rochère, Aliénor. « Matériaux nanocomposites sur supports céramiques pour la désinfection de l'air intérieur ou le sourire de la Joconde ». Présentation orale de la thèse en 180 secondes (MT180). Prix du public.

- ❖ Dutheil de la Rochère, Aliénor, Alexeï Evstratov, Sandrine Bayle, Lionel Sabourin, Arnaud Frering et José-Marie Lopez-Cuesta. « **Exploring the antimicrobial properties of dark-operating ceramic-based nanocomposite materials for the disinfection of indoor air** ». *PLOS ONE*, 23 octobre 2019, DOI : [10.1371/journal.pone.0224114](https://doi.org/10.1371/journal.pone.0224114) .

- ❖ Laboratório Nacional de Engenharia Civil. « **Protocols for NANOGUARD2AR system application taking into account building efficient guidelines and standards** ». Rapport final du projet NANOGUARD2AR, contribution en sections 3.1, 3.2 et 3.3 120 p. 23 octobre 2019, <https://ec.europa.eu/research/participants/documents/downloadPublic?documentIds=080166e5c898829e&appId=PPGMS> .



Table des figures

Figure 1 : Schémas d'une cellule eucaryote (à gauche) et d'une cellule procaryote (à droite), d'après [Vetopsy, 2018]	16
Figure 2 : Classification actuelle du vivant [Fox et al, 1977]	16
Figure 3 : Schéma des parois de bactéries Gram positives et Gram négatives	17
Figure 4 : Tailles apparentes des différents types de microorganismes dans l'air, d'après [National Research Council, 1980]	18
Figure 5 : Concentrations intérieures en particules/cm ³ en fonction des concentrations extérieures en particules/cm ³ selon l'occupation du lieu. Low = 1 ou 2 personnes assises et High = 2 personnes marchant ou 8 personnes assises [Adams et al, 2015]	21
Figure 6 : Nombre de taxons détectés dans l'air intérieur d'un logement avec chien (D), chat (C) ou sans animaux (NP) [Fujimura et al, 2010]	21
Figure 7 : Représentation de la sédimentation des particules selon la loi de Stokes (à gauche) et en prenant compte les interactions particules/molécules (à droite), d'après [Pepper et Gerba, 2015]	25
Figure 8 : Dépôts de particules dans les voies respiratoires, d'après [Harada et Repine, 1985]	27
Figure 9 : Mécanismes de fonctionnement des filtres HEPA, d'après [Wilcox et al, 2012]	29
Figure 10 : Efficacité d'un filtre HEPA à 99,97% en fonction de la taille des particules, d'après [Mao, 2016] et [AFMS, 2016]	30
Figure 11 : Évolution de la perte de charge en fonction de la masse déposée, d'après [Bourrous et al, 2016]	31
Figure 12 : Évolution de la population bactérienne en fonction de la température appliquée dans une unité de traitement d'air en continu. Essais menés sur plusieurs milieux de culture : TSA = milieu trypticase soja, MA = milieu minimum en glucose et sels, MC = gélose MacConkey et NA = gélose nutritive ; d'après [Jung et al, 2009]	32
Figure 13 : Exposition à des ions aéropartés générés par électrodes de différentes souches bactériennes, d'après [Fletcher et al, 2007]	33
Figure 14 : Représentation schématique des différences entre plasma thermique et non thermique, d'après [Yan et al, 2016]	35
Figure 15 : Efficacité d'élimination de bioaérosols d' <i>E. Coli</i> en fonction du débit d'air dans un système de traitement à plasma thermique, d'après [Yang et al, 2011]	36

Table des figures

Figure 16 : Mécanisme de la photocatalyse, d'après [Ra, 2016]	37
Figure 17 : Inactivation de bioaérosols de <i>B. subtilis</i> (Gram-positive) par photocatalyse utilisant TiO ₂ comme photocatalyseur, d'après [Zacarias et al, 2019]	37
Figure 18 : Voies d'oxydation du formaldéhyde, d'après [Motheo et al, 2000]	39
Figure 19 : Evolution du pourcentage d' <i>E. coli</i> au cours du temps en présence de métaux (en haut) et de composés métalliques (en bas), d'après [Varkey et al, 2013]	41
Figure 20 : Mécanismes d'action des ions argent sur les microorganismes, d'après [Mitmet, 2011]	42
Figure 21 : Taux d'inactivation de bioaérosols de bactéries par nanoparticules d'argent supportées en fonction du taux d'humidité, d'après [Lee et al, 2010]	43
Figure 22 : Traitement à sec de spores dormantes de <i>B. subtilis</i> via abrasion par billes de verre, d'après [Jones et al, 2005]	44
Figure 23 : Schéma de test de zone d'inhibition, d'après [Yılmaz Atay et Çelik, 2017]	45
Figure 24 : Test des propriétés germicides d'un matériau, d'après [ISO 22196, 2011] et [Windler et al, 2013]	46
Figure 25 : Méthode ASTM E2149 pour la détermination des propriétés germicides d'un matériau, d'après [ASTM E2149-13a, 2013] et [Kazmierczak et al, 2016]	47
Figure 26 : Photos d'un verre non modifié (gauche) et d'un verre modifié par ajout de poly(bromure de 4-vinyl-N-alkylpyridinium) à sa surface (droite) sur lesquels des suspensions (106 cellules/ml) de <i>S.aureus</i> ont été pulvérisées. Les verres ont été ensuite séchés à l'air pendant 2 minutes puis incubés sous un milieu nutritif à 37°C pendant une nuit, d'après [Tiller et al, 2001]	49
Figure 27 : Système de test en conditions gazeuses et dynamiques des propriétés germicides d'un filtre, d'après [Chen et al, 2016]	50
Figure 28 : BioSampler (à gauche) et impacteur d'air (à droite), deux techniques d'échantillonnage des bioaérosols	50
Figure 29 : Diagramme de dispersion d'un échantillon de bioaérosols issu d'une porcherie, d'après [Lange et al, 1997]	53
Figure 30 : Principe de la PCR. 1 : dénaturation, 2 : hybridation, 3 : élongation, d'après [Pruvot, 2009]	54
Figure 31 : Évolution de la fluorescence en fonction du nombre de cycles, d'après [Heid et al, 1996]	55
Figure 32 : Résultat d'analyse DRX et proposition de maille élémentaire de la γ -Al ₂ O ₃ , d'après [Pakharukova et al, 2017]	86
Figure 33 : Schéma du montage permettant la création de nanostructures de ZnO sur la surface des billes γ -Al ₂ O ₃	87

Table des figures

Figure 34 : Schéma du montage expérimental de dépôt d'argent par voie photochimique	88
Figure 35 : Schéma du procédé sol-gel pour un alcoxyde de titane, d'après [Guzmán-Velderrain et al, 2014]	90
Figure 36 : Image d'un même échantillon en détection des électrons secondaires à droite et en détection des électrons rétrodiffusés à gauche	92
Figure 37 : Parcours des électrons et volume d'émission de rayon X dans du cuivre (voltage d'accélération : 20 keV) obtenus par simulations Monte-Carlo, d'après [Arnould et Hild, 2007]	93
Figure 38 : Diffractomètre Bruker D8 Advance	94
Figure 39 : Disposition des billes sur les boîtes de Pétri pour les tests de zone d'inhibition	96
Figure 40 : Schéma de l'unité pilote de test de propriétés germicides développée au sein du C2MA	98
Figure 41 : Photo légendée de l'espace modèle de l'unité pilote	99
Figure 42 : Débitmètres à flotteur permettant de mesurer le débit d'air circulant dans l'unité pilote	99
Figure 43 : Porte-échantillons, sommet (à droite) et base (à gauche), pour l'unité pilote développée au C2MA	100
Figure 44 : Schéma montrant le placement des porte-échantillons dans l'unité de traitement d'air	100
Figure 45 : Spectres d'excitation et d'émission de la NADH et de la riboflavine, d'après [Yeh-Wah Ho, 2001]	102
Figure 46 : Courbes d'évolution du nombre de particules totales $> 0,5 \mu\text{m}$ lors d'essais à vide, avec une vitesse linéaire de 0,2 m/s	104
Figure 47 : Photo de l'unité de test développée par le DIPE et hébergée par Ar Diagnostic	105
Figure 48 : Schéma de l'unité de test dans le cadre des essais sur la poudre d'oxyde de zinc	106
Figure 49 : a) porte-échantillons et b) schéma de l'unité de test dans le cadre des essais sur billes. Les bandes beiges représentent les deux porte-échantillons utilisés pour chaque test	106
Figure 50 : Schéma en vue du dessus de l'unité de test du LNEC	108
Figure 51 : Turbine d'alimentation en air contaminé	109
Figure 52 : Résultat d'analyse par DRX des billes non modifiées de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	116
Figure 53 : Analyse MEBE-BSE des billes non modifiées $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	116
Figure 54 : Isothermes d'adsorption et de désorption des billes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	117
Figure 55 : Images MEBE de la surface d'une bille d' $\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	118
Figure 56 : Spectre EDS des billes d' $\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	119
Figure 57 : Images MEBE-BSE des billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	120
Figure 58 : Spectre EDS de la surface des billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	121
Figure 59 : Isothermes d'adsorption et de désorption des billes de $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	121

Table des figures

Figure 60 : Répartition du volume des pores des billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de ses précurseuses en fonction du diamètre des pores	123
Figure 61 : Images MEBE-BSE des billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	124
Figure 62 : a) Maille cristalline de l'oxyde de zinc et b) plans cristallins de l'oxyde de zinc, d'après [Kumar et al, 2015]	125
Figure 63 : Spectre EDS des billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	126
Figure 64 : Isothermes d'adsorption et de désorption des billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	127
Figure 65 : Images MEBE-BSE des billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	128
Figure 66 : Spectre EDS des billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	129
Figure 67 : Images MEBE-BSE des billes $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	130
Figure 68 : Analyse dispersive en énergie (EDS) des billes $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	131
Figure 69 : Courbes d'isotherme d'adsorption et de désorption par diazote à 77K des billes $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	132
Figure 70 : Analyse dispersive en énergie (EDS) des billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	132
Figure 71 : Images MEBE-BSE des billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	133
Figure 72 : Clichés MEBE-BSE du matériau synthétisé par le DIPE	135
Figure 73 : Analyses EDS du matériau à base d'oxyde de zinc du DIPE. Image électronique 5 : analyse de zone. Image électronique 1 : analyse au centre du tétrapode	136
Figure 74 : Tests de zone d'inhibition sur milieu de culture LB avec <i>E. coli</i> des billes a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, c) $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et d) $\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	137
Figure 75 : Tests de zone d'inhibition sur milieu de culture LB avec <i>E. coli</i> des billes a) $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	138
Figure 76 : Tests de zone d'inhibition sur milieu de culture TSA avec <i>B. atrophaeus</i> des billes a) $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et c) $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	139
Figure 77 : Tests de zone d'inhibition sur milieu de culture TSA avec <i>B. atrophaeus</i> des billes $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ après 43h d'incubation à 30,5 °C	141
Figure 78 : Tests de zone d'inhibition sur milieu de culture PDA avec <i>A. versicolor</i> des billes a) $\text{MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, b) $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et c) $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	141
Figure 79 : Impact de la vitesse de l'air sur la sédimentation des microorganismes	144
Figure 80 : Influence de la présence de billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à a) 0,2 m/s et b) 4-4,2 m/s	145
Figure 81 : Influence des matériaux dans l'unité pilote sur le devenir des bioaérosols, $v = 0,2$ m/s, $n=3$	145
Figure 82 : Influence des matériaux dans l'unité pilote sur le devenir des bioaérosols, $v = 0,4$ m/s, $n = 3$	148
Figure 83 : Dépôt de zinc sur a) les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et b) les billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	148
Figure 84 : Comportement des matériaux dans l'unité pilote, $v = 0,7$ m/s, $n=3$	150

Table des figures

Figure 85 : Comportement des matériaux dans l'unité pilote, $v \in [1,0-1,2]$ m/s, $n=3$	152
Figure 86 : Comportement des matériaux dans l'unité pilote, $v \in [2,0-2,2]$ m/s, $n=3$	153
Figure 87 : Comportement des matériaux dans l'unité pilote, $v \in [4,0-4,2]$ m/s, $n=3$	154
Figure 88 : Efficacité moyenne de traitement évaluée par croissance après impaction en milieu TSA (Moyenne effectuée sur quatre échantillons pour chaque essai)	166
Figure 89 : Efficacité moyenne de traitement évaluée par croissance après impaction en milieu MEA (Moyenne effectuée sur quatre échantillons pour chaque essai)	167
Figure 90 : Efficacité moyenne de traitement évaluée par croissance après impaction en milieu TSA (Moyenne effectuée sur quatre échantillons les essais avec matériau actif et deux échantillons pour les essais avec les billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)	171
Figure 91 : Efficacité moyenne de traitement évaluée par croissance après impaction en milieu MEA (Moyenne effectuée sur quatre échantillons les essais avec matériau actif et deux échantillons pour les essais avec les billes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)	172
Figure 92 : Abattement lors tests en système ouvert avec rideau d'air, $v = 1$ m/s, moyenne réalisée sur deux essais	176
Figure 93 : Schéma en coupe de l'unité de tests avec rideau d'air	177
Figure 94 : Mesures expérimentales (rouge) et courbe modélisant la décroissance en bioaérosols lors d'un essai avec les billes $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $v = 1$ m/s	178
Figure 95 : Structure de la $\beta\text{-MnO}_2$, d'après [Gao et al, 2009]	180
Figure 96 : Configuration électronique des orbitales d au sein du cristal de $\beta\text{-MnO}_2$	180
Figure 97 : Déplacements des électrons au sein du composite $\beta\text{-MnO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	184
Figure 98 : Représentation des faces cristallines et de la polarité de lames hexagonales d'oxyde de zinc, d'après [Parra et al, 2018]	186
Figure 99 : Membres du projet NANOGUARD2AR	202
Figure 100 : Classification des isothermes de physisorption [Thommes et al, 2015]	205
Figure 101 : Classification des boucles d'hystérésis au sein des isothermes de physisorption [Thommes et al, 2015]	207
Figure 102 : Billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (à gauche) et Billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (à droite)	210
Figure 103 : Images MEBE-BSE a) des billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et b) des billes $\text{Ag}/\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	211
Figure 104 : Intérieur de billes $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ s'étant fissurées au début du dépôt photochimique d'argent	211
Figure 105 : Image MEBE-BSE d'un intérieur de bille $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fissurée	212
Figure 106 : Images MEB-BSE de la zone centrale de l'intérieur d'une bille $\text{Ag}/\text{TiO}_2/\text{AlPO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fissurée	212

Table des figures

Figure 107 : Analyse EDS de la zone centrale de l'intérieur d'une bille Ag/TiO ₂ /AlPO ₄ /γ-Al ₂ O ₃ fissurée	213
Figure 108 : Images MEB-BSE de la zone frontière (à gauche) et de la zone périphérique (à droite) de l'intérieur d'une bille Ag/TiO ₂ /AlPO ₄ /γ-Al ₂ O ₃ fissurée	214
Figure 109 : Spectre EDS de la zone périphérique de l'intérieur d'une bille Ag/TiO ₂ /AlPO ₄ /γ-Al ₂ O ₃ fissurée	215



Liste des tableaux

Tableau 1 : Concentrations dans l'air intérieur et extérieur des microorganismes cultivables qui y sont les plus présents.....	19
Tableau 2 : Concentrations de particules semblables à des bactéries (BLP) en intérieur et extérieur [Prussin et al, 2015].....	20
Tableau 3 : Concentrations moyennes de microorganismes dans plusieurs pièces d'appartements (écart-type entre parenthèses) [Lee et Jo, 2006].....	23
Tableau 4 : Catégories de déplacements des bioaérosols [Pepper et Gerba, 2015].....	24
Tableau 5 : Vitesse de chute des particules en fonction de leur taille selon la loi de Stokes, d'après [Pepper et al, 2006]	25
Tableau 6 : Humidité relative minimale de croissance ou de germination dans l'air pour divers types de microorganismes, d'après [Schleibinger et al, 2004]	26
Tableau 7 : Exemples de réglementations sur les bioaérosols dans l'air intérieur.....	28
Tableau 8 : Infections par <i>Acinetobacter spp.</i> et <i>Staphylococcus aureus</i> méticilline résistant avec et sans ionisateurs, d'après [Kerr et al, 2006].....	34
Tableau 9 : Efficacité d'élimination du formaldéhyde dans l'air par différents oxydes à température ambiante, d'après [Sekine et al, 2002]	39
Tableau 10 : Efficacité germicide de systèmes chitosane-MnO ₂ , d'après [Anwar, 2018].....	40
Tableau 11 : Impact de l'utilisation d'une spatule en verre sur le nombre d'UFC obtenues pour différentes souches bactériennes, d'après [Hedderich et al, 2011]	43
Tableau 12 : Outils analytiques pour l'évaluation de systèmes de traitement d'air	51
Tableau 13 : Marqueurs fluorophores utilisés en microbiologie, d'après [Espinosa et Tourneur, 2015]	52
Tableau 14 : Résumé des matériaux actifs impliqués dans cette étude.....	84
Tableau 15 : Tests d'efficacité germicide utilisés lors de cette étude. C2MA ≡ Centre des Matériaux des Mines d'Alès, DIPE ≡ Institut de Physique et d'Ingénierie de Donetsk (Donetsk, Ukraine) et LNEC ≡ Laboratoire National de Génie Civil (Lisbonne, Portugal).....	85
Tableau 16 : Tests capacités germicides sur les matériaux intégrés à cette étude.....	95
Tableau 17 : vitesses linéaires appliquées (m/s) dans le cadre des tests	102
Tableau 18 : Caractéristiques des billes γ -Al ₂ O ₃ et AlPO ₄ / γ -Al ₂ O ₃	119
Tableau 19 : Caractéristiques des billes MnO ₂ /AlPO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ et de ses précurseuses.....	122

Liste des tableaux

Tableau 20 : Répartition des volumes des pores dans les billes γ -Al ₂ O ₃ , AlPO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ et MnO ₂ /AlPO ₄ / γ -Al ₂ O ₃	123
Tableau 21 : Caractéristiques des billes Ag/ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ et de ses précurseuses	129
Tableau 22 : Caractéristiques des billes TiO ₂ /AlPO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ et de ses précurseuses.....	131
Tableau 23 : Distribution du volume de pores des billes Ag/TiO ₂ /AlPO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ et de ses précurseuses.....	134
Tableau 24 : Rayons d'inhibition moyens des billes MnO ₂ /AlPO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ , Ag/TiO ₂ /AlPO ₄ / γ -Al ₂ O ₃ et Ag/ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ lors des tests avec <i>B. atrophaeus</i> (n=2).....	139
Tableau 25 : Rayons d'inhibition obtenus lors des essais en conditions statiques	142
Tableau 26 : Temps nécessaires aux matériaux pour atteindre 90 et 95% d'élimination de la concentration initiale en bioaérosols quand v = 0,2 m/s (temps exprimé en heure:minutes), en considérant la barre supérieure de la marge d'erreur	147
Tableau 27 : Temps nécessaires aux matériaux pour nettoyer l'air circulant quand v = 0,7 m/s (temps exprimé en heure:minutes), en considérant la barre supérieure de la marge d'erreur	150
Tableau 28 : Temps nécessaires aux matériaux pour nettoyer l'air circulant quand v ∈ [1,0-1,2] m/s (temps exprimé en minutes:secondes), en considérant la barre supérieure de la marge d'erreur.....	153
Tableau 29 : Matériaux les plus performants en conditions dynamiques en fonction de la vitesse linéaire d'air appliquée.....	155
Tableau 30 : Evolution relative de la concentration en particules totales en fonction de leur taille lors des essais avec le système de traitement photocatalytique, moyenne obtenue sur trois essais	169
Tableau 31 : Evolution relative de la concentration en particules totales lors des essais sur billes dans l'unité développée par le DIPE, moyenne obtenue sur deux essais	174
Tableau 32 : Propriétés énergétiques des composés donneurs et accepteurs impliqués dans les billes MnO ₂ /AlPO ₄ / γ -Al ₂ O ₃	183



Acronymes

- ADN** Acide désoxyribonucléique. Macromolécules biologique contenant le génome, 42, 52, 54, 55
- ASTM** American Society for Testing and Materials. Organisme produisant des normes, 47, 48, 58
- ATCC** American Type Culture Collection. Centre de ressources biologiques, 43, 96
- BC** Bande de conduction, 182, 183, 184, 185, 187
- BET** Brunauer, Emmet, Teller. Méthode d'analyse de la surface spécifique d'un matériau, 93, 94, 117, 118, 124
- BJH** Barret, Joyner, Halenda. Mesure de la dispersion des pores d'un matériau, 93, 94, 118
- BLP** Bacteria like particles. Particules mesurant de 0,5 à 5 μm et possédant de l'ADN ou de l'ARN, 20
- BSE** Back-Scattered Electrons. Électrons rétro-diffusés, 5, 115, 116, 118, 120, 124, 127, 128, 130, 133, 134, 135, 211, 212, 213, 214
- BV** Bande de valence, 182, 183, 184, 185, 187
- C2MA** Centre des Matériaux des Mines d'Alès, 5, 13, 84, 85, 95, 98, 108, 109, 115, 143, 156, 165, 171, 174, 175, 184, 197, 202, 216, 217
- COV** Composés organiques volatils, 38, 107
- DAPI** 4',6-diamidino-2-phénylindole, 52
- DIPE** Donetsk Institute of Physics and Engineering (Donetsk, Ukraine), 85, 90, 95, 104, 105, 134, 135, 136, 165, 174, 187, 202
- DRX** Diffraction des rayons X, 5, 85, 86, 94, 115, 116
- DSM** Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und zellkulturen. Centre de ressources biologiques, 96, 97, 137
- EDS** Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie, 5, 92, 115, 117, 118, 119, 120, 121, 124, 126, 129, 131, 132, 134, 136, 210, 212, 213, 214, 215
- FEG** Field Emission Gun. Canon à électrons, 91, 92
- FITC** Isothiocyanate de fluorescéine, 52

Acronymes

FIAsH-EDT2 Fluorescein Arsenical Hairpin binder-ethanedithiol, 52

GSED Gaseous Secondary Electron Detector. Détecteur d'électrons secondaires gazeux, 91

HEPA High-Efficiency Particulate Arresting. Filtre à particules à haute efficacité, 29, 30, 31, 57, 59, 60, 66, 71

HOMO Highest Occupied Molecular Orbital. Orbitale moléculaire haute occupée, 182, 183

IMT Institut Mines-Télécom, 143, 216, 217, 218

ISO International Organisation for Standardization. Organisme créant des normes, 45, 47, 65, 101, 112

IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry, 117, 162, 204, 205

JIS Japanese Industrial Standard. Acronyme utilisé pour identifier une norme japonaise, 45, 70

LB Lysogeny Broth. Milieu de culture, 96, 137, 138

LNEC Laboratório Nacional de Engenharia Civil (Lisbonne, Portugal), 85, 95, 108, 109, 198, 202

LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital. Orbitale moléculaire basse vacante, 182, 183

MA Milieu minimum en glucose et en sels. Milieu de culture, 32

MC Gélose MacConkey. Milieu de culture, 32

MEA Malt Extract Agar. Milieu de culture, 107, 168, 172

MEB Microscope (ou Microscopie) électronique à balayage, 91

MEBE Microscope (ou Microscopie) électronique à balayage environnemental, 5, 91, 115, 116, 118, 120, 124, 127, 130, 133, 134, 135, 148, 210, 211, 212, 213, 214

NA Gélose nutritive. Milieu de culture, 32

NADH Nicotinamide adénine dinucléotide, 101, 102, 111

OMS Organisation Mondiale de la Santé, 12, 26, 72

PCA Plate-Count Agar. Milieu de culture utilisé pour le dénombrement, 47

PCR Polymerase Chain Reaction. Méthode d'analyse en biologie moléculaire, 51, 54, 55, 65, 73, 74, 78

PDA Potato Dextrose Agar. Milieu de culture, 97, 141

PMMA Polyméthylméthacrylate, 98

PVC Polychlorure de vinyle, 98, 99, 100, 102

Acronymes

RISE Research and Innovation Staff Exchange. Mobilité des chercheurs pour la recherche et l'innovation, 4, 12, 216, 217

ROS Reactive Oxygen Species. Dérivés réactifs de l'oxygène, 36, 38, 72, 149, 184, 217

SEM Scanning Electron Microscope. Microscope électronique à balayage, 91, 92

TSA Trypticase Soy Agar. Milieu de culture, 32, 96, 107, 139, 140, 141, 166, 168, 171

UFC Unité Formant Colonie. Cellule microbienne ayant formé par réplifications successives une colonie visible à l'œil nu, 19, 22, 23, 28, 43, 46, 49, 107, 168

ULPA Ultra-Low Particulate Air. Filtre à particules à très haute efficacité, 29

UV Ultraviolets. Par extension, rayons ultraviolets, 38, 88, 104, 105, 161, 167, 168, 169



Résumé

Matériaux nanocomposites sur supports céramiques pour l'assainissement de l'air intérieur

Dans les pays développés, la population passe aujourd'hui plus de 85% de son temps en intérieur. Or l'air peut être vecteur de microorganismes pathogènes pour l'homme pouvant provoquer des maladies comme la tuberculose ou la légionellose. La qualité microbiologique de l'air intérieur est donc un enjeu d'intérêt. Des solutions existent à ce jour pour traiter l'air mais elles présentent des risques de relargage de composés néfastes (poudres nanométriques, ozone) et nécessitent le plus souvent une assistance énergétique importante. C'est pourquoi l'objectif de ces travaux de thèse est de développer des matériaux germicides pour le traitement de l'air intérieur fonctionnant sans assistance énergétique et n'émettant pas de composés nocifs pour la santé humaine. Dans ce but, les travaux se sont focalisés sur la fonctionnalisation de billes macroscopiques d'alumine par dépôt de couches nanostructurées à leur surface. Plusieurs composés actifs ont ainsi été explorés : le dioxyde de manganèse pour ses propriétés oxydantes, l'oxyde de zinc pour sa structure cristalline permettant la formation de composites pouvant endommager mécaniquement les microorganismes et l'argent pour ses propriétés germicides en tant que métal et ion métallique. Pour tester le potentiel germicide de ces matériaux, des unités pilote de test et des protocoles associés ont été créés. En particulier, cette thèse s'est focalisée sur la possibilité d'utiliser des systèmes de test en conditions dynamiques utilisant de l'air ambiant pour déterminer au mieux les capacités germicides des matériaux dans des conditions proches de leur utilisation réelle.

Mots clés : matériaux nanocomposites, bioaérosols, qualité de l'air, propriétés germicides des matériaux, traitement de l'air, air intérieur

Abstract

Ceramic-based nanocomposite materials for indoor air sanitation

In developed countries, people spend more than 85% of their time in enclosed areas. Yet, air can carry pathogenic microorganisms such as *Mycobacterium tuberculosis* or *Legionella pneumophila*. In this context, the microbiologic quality of indoor air is an issue of common interest. Air treatment technologies for the microbial disinfection of indoor air do exist. However, most of them need external energy inputs and some do produce harmful compounds (nanoscale powders, ozone) when used. Therefore, the main goal of this thesis is to develop new antimicrobial materials for the disinfection of indoor air. These materials shall not need any energetic assistance and shall not release harmful compounds. To achieve this goal, this thesis focused on functionalizing the surface of macroscopic alumina beads. Several active compounds have been studied: manganese dioxide for its oxidizing properties, zinc oxide for its crystalline structure allowing the synthesis of nanoscale blades for the mechanical disruption of microorganisms and silver for its well-known antimicrobial ability. To assess the germicidal properties of these new materials, new test units have been designed. In particular, this thesis explored the use of tests units working in dynamic conditions with ambient air to evaluate the germicidal ability of materials in lifelike conditions.

Keywords: nanocomposite materials, bioaerosols, air quality, germicidal properties of materials, air treatment, indoor air