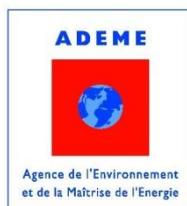


N° d'ordre : 42437

IMT LILLE DOUAI



ADEME



UNIVERSITE DE LILLE 1



THESE

présentée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

En Sciences de la Terre et de l'Univers

par

Pamela HARB

Doctorat délivré par l'Université De Lille 1 Sciences et Technologies

Titre de la thèse :

**Evaluation des performances et de l'innocuité de systèmes de traitement de
l'air intérieur en conditions réelles**

Soutenue le 13 décembre 2017 devant le jury composé de:

Chantal GUILLARD	<i>Directrice de Recherche CNRS, IRCELYON, Université de Lyon</i>	Rapportrice
Sylvie LACOMBE	<i>Directrice de Recherche CNRS, IPREM, Université de Pau</i>	Rapportrice
Laurence GALSOMIES	<i>Ingénieure ADEME, Paris</i>	Examinatrice
Laurence LE COQ	<i>Professeure, IMT Atlantique</i>	Examinatrice
Mélanie NICOLAS	<i>Ingénieure CSTB, Grenoble</i>	Examinatrice
Najat SALIBA	<i>Professeure, AAL, Université Américaine de Beyrouth</i>	Examinatrice
Nadine LOCOGE	<i>Professeure, SAGE, IMT Lille Douai, Université de Lille</i>	Directrice de thèse
Frédéric THÉVENET	<i>Professeur, SAGE, IMT Lille Douai, Université de Lille</i>	Co-directeur de thèse

Laboratoire d'accueil :

Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement, IMT Lille Douai
Ecole Doctorale SMRE 104 (Lille I, Artois, ULCO, UVHC, Centrale Lille, IMT Lille Douai)

Remerciements

Une thèse représente un travail s'inscrivant dans la durée et permettant au doctorant d'atteindre une certaine maturation scientifique. De nombreuses personnes se retrouvent impliquées, de manière directe ou indirecte, entre un doctorant et sa thèse. Ce sont ces personnes que j'aimerai remercier.

Je remercie tout d'abord l'**ADEME** représenté par **Laurence Galsomies** pour le financement et le suivi de ce travail de recherche.

Je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse **Nadine Locoge** et **Frédéric Thévenet** pour la confiance qu'ils m'ont confiée et l'encadrement qu'ils m'ont assuré pendant ces trois années de thèse. Merci pour leur grande disponibilité et leur soutien qui m'ont permis d'avancer dans les meilleures conditions. Ils ont fait de cette thèse une période très agréable.

Je remercie les rapportrices de cette thèse **Sylvie Lacombe** et **Chantal Guillard** pour l'intérêt qu'elles ont porté à mon travail. Merci également aux autres membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce travail: **Laurence Le Coq**, **Najat Saliba** et **Mélanie Nicolas**.

J'exprime mes remerciements aux personnels du département SAGE qui ont apporté une contribution à la réalisation de ma thèse : **Vincent Gaudion**, **Sivachandiran Loganathan** et **Nicolas Quille**. Merci aussi à tous mes collègues permanents et non-permanents pour la bonne ambiance durant ces trois années.

Je remercie enfin celles et ceux qui me sont chers et que j'ai quelque peu délaissés pour réaliser cette thèse. Leurs attentions et encouragements m'ont accompagnée tout au long de ces années. Je suis redevable à mes parents **Joséphine** et **Souheil**, ma sœur **Rosemary**, mon frère **Said** et mon mari **Tony** pour leur présence permanente, leur soutien et leur confiance indéfectible dans mes choix. Enfin, j'ai une pensée toute particulière pour ma meilleure amie **Lina**.

Pamela

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I – La qualité de l’air intérieur : pollution et remédiation.....	5
1 La qualité de l’air intérieur	8
1.1 Diversité de polluants	9
1.2 Les composés organiques volatils en air intérieur	10
1.2.1 Définition des COV	10
1.2.2 Niveaux de concentrations rencontrés en air intérieur	11
1.3 Surveillance des COV en air intérieur	13
1.3.1 Politique de surveillance	13
1.3.2 Classification des COV prioritaires	14
1.3.3 Valeur guide en air intérieur	15
1.4 Paramètres de contrôle des COV en air intérieur	17
2 Remédiation des COV en air intérieur.....	19
2.1 La photocatalyse	19
2.2 La photocatalyse appliqué au traitement de l’air	21
2.2.1 Paramètres influençant la dégradation des COV par photocatalyse	25
2.2.2 Sous-produits issus du traitement photocatalytique de différents COV primaires.....	27
2.2.3 Systèmes photocatalytiques de purification de l’air.....	28
2.2.4 Norme XP B 44 013	32
3 Problématiques, objectifs et structure de la thèse	32
Références du chapitre I.....	35
Listes des figures du chapitre I.....	40
Liste des tableaux du chapitre I	41
Chapitre II – Matériels, méthodes et développements expérimentaux.....	43
1 Recensement et sélection des dispositifs de traitement d’air	47
1.1 Recensement des systèmes de traitement d’air disponibles sur le marché français en 2013 47	
1.2 Définition des critères de sélection des systèmes de traitement.....	52

1.3	Tests des systèmes de traitement retenus suivant la norme XP B 44 013	53
1.3.1	Résultats des tests du Système-1 suivant la norme XP B 44 013.....	53
1.3.2	Résultats des tests du Système-2 suivant la norme XP B 44 013.....	54
1.3.3	Résultats des tests du Système-3 suivant la norme XP B 44 013.....	55
1.3.4	Résultats des tests du Système-4 suivant la norme XP B 44 013.....	55
1.4	Bilan des essais suivant la norme: sélection des deux systèmes de traitement.....	56
1.5	Caractéristiques techniques des deux dispositifs de traitement sélectionnés.....	58
2	<i>Définition des matrices gazeuses spécifiques</i>	59
2.1	Matrice gazeuse (1) : air intérieur « standard »	60
2.2	Matrice gazeuse (2) : air intérieur « zone urbaine ».....	60
2.3	<i>Matrice gazeuse (3) : air intérieur « air hospitalier »</i>	61
2.4	Matrice gazeuse (4) : air intérieur « bâtiment bois »	61
2.5	Matrice gazeuse (5) : air intérieur « produits ménagers »	62
3	<i>Pièce expérimentale « IRINA » et instrumentation associée</i>	63
3.1	Introduction	64
3.2	Review of experimental chambers developed in laboratories and devoted to indoor air studies	65
3.2.1	Overview of chamber volumes	65
3.2.2	Overview of chamber coating materials	65
3.2.3	Overview of chamber operating conditions	66
3.2.4	Overview of temperature controls	67
3.2.5	Overview of pollutants generation	68
3.2.6	Current requirements for indoor air experimental chambers.....	68
3.3	Experimental	69
3.3.1	Experimental room IRINA: general description	69
3.3.2	VOC generation system.....	69
3.3.3	Gas phase analyses	70
3.3.4	Particle phase analysis	72
3.4	Results and discussions	72
3.4.1	Air renewal rate of IRINA and operating mode	72
3.4.2	Control of room temperature and relative humidity.....	74
3.4.3	Emission rates of sources in IRINA.....	75
3.4.4	Background levels of gaseous species in the experimental room	76
3.4.5	Background levels of particles in the experimental room	78

3.4.6	VOC generation in the room	79
3.4.7	Modelling VOC natural decay in IRINA.....	83
3.5	Points de validation complémentaires de la pièce IRINA	85
4	Protocole expérimental.....	87
5	Bilan du Chapitre II	87
	Références du chapitre II	89
	Liste des figures du chapitre II	92
	Liste des tableaux du chapitre II	93

Chapitre III – Traitement des matrices gazeuses spécifiques.....95

1	Etude du traitement des composés organiques volatils oxygénés légers et du toluène	99
1.1	Traitement des COVO légers.....	99
1.1.1	Déclins naturels des COVO légers	99
1.1.2	Traitement des COVO légers avec les dispositifs « neufs »	100
1.1.3	Traitement des COVO avec les systèmes vieillissés et stabilisés	103
1.2	Traitement du toluène	104
1.3	Comparaison des valeurs de CADR des COVO légers et du toluène.....	105
1.4	Indice de performance	107
1.5	Bilan de l'étude du traitement individuel des COVO légers et du toluène.....	108
2	Etude de la matrice air intérieur « standard ».....	108
2.1	Traitement de la matrice « standard »	109
2.1.1	Détermination des déclins naturels des COV de la matrice « standard »	109
2.1.2	Détermination des déclins des COV de la matrice « standard » en présence des systèmes de traitement	109
2.2	Indices de performance déterminés pour les COV de la matrice « standard ».....	110
2.3	Etude de la formation de sous-produits lors du traitement de la matrice « standard ».....	111
2.4	Comparaison du traitement de la matrice « standard » entre enceinte expérimentale de 1 m ³ et pièce expérimentale de 40 m ³	112
2.4.1	Valeurs CADR obtenus dans l'enceinte de 1 m ³ et la pièce expérimentale de 40 m ³	112
2.4.2	Formation de sous-produits observée dans l'enceinte de 1 m ³ et la pièce expérimentale de 40 m ³	113
2.5	Evaluation des performances des systèmes vis-à-vis de la matrice « standard » , sur une journée de fonctionnement.....	114
2.6	Bilan de la matrice « standard »	116

3	Etude de la matrice air intérieur « zone urbaine »	117
3.1	Traitement de la matrice « zone urbaine »	117
3.1.1	Détermination des déclins naturels des COV de la matrice « zone urbaine »	117
3.1.2	Détermination des déclins des COV de la matrice « zone urbaine » en présence des systèmes de traitement	118
3.2	Indices de performance déterminés pour les COV de la matrice « zone urbaine »	120
3.3	Etude de la formation des sous-produits lors du traitement de la matrice « zone urbaine »	121
3.4	Comparaison entre matrice « zone urbaine » et matrice « standard »	122
3.5	Bilan de la matrice « zone urbaine »	123
1	Etude du traitement des composés organiques volatils oxygénés légers et du toluène	99
1.1	Traitement des COVO légers	99
1.1.1	Déclins naturels des COVO légers	99
1.1.2	Traitement des COVO légers avec les dispositifs « neufs »	100
1.1.3	Traitement des COVO avec les systèmes vieillis et stabilisés	103
1.2	Traitement du toluène	104
1.3	Comparaison des valeurs de CADR des COVO légers et du toluène	105
1.4	Indice de performance	107
1.5	Bilan de l'étude du traitement individuel des COVO légers et du toluène	108
2	Etude de la matrice air intérieur « standard »	108
2.1	Traitement de la matrice « standard »	109
2.1.1	Détermination des déclins naturels des COV de la matrice « standard »	109
2.1.2	Détermination des déclins des COV de la matrice « standard » en présence des systèmes de traitement	109
2.2	Indices de performance déterminés pour les COV de la matrice « standard »	110
2.3	Etude de la formation de sous-produits lors du traitement de la matrice « standard »	111
2.4	Comparaison du traitement de la matrice « standard » entre enceinte expérimentale de 1 m ³ et pièce expérimentale de 40 m ³	112
2.4.1	Valeurs CADR obtenus dans l'enceinte de 1 m ³ et la pièce expérimentale de 40 m ³	112
2.4.2	Formation de sous-produits observée dans l'enceinte de 1 m ³ et la pièce expérimentale de 40 m ³	113
2.5	Evaluation des performances des systèmes vis-à-vis de la matrice « standard », sur une journée de fonctionnement	114
2.6	Bilan de la matrice « standard »	116

4	Traitement de la matrice air intérieur « hospitalier »	124
4.1	Traitement de la matrice « air hospitalier »	124
4.1.1	Détermination des déclins naturels des COV de la matrice « air hospitalier »	124
4.1.2	Détermination des déclins des COV de la matrice « air hospitalier » en présence des systèmes de traitement	125
4.2	Indices de performance déterminés pour les COV de la matrice « air hospitalier »	126
4.3	Etude de la formation de sous-produits lors du traitement de la matrice « air hospitalier »	127
4.4	Comparaison de la matrice « air hospitalier » avec la matrice « standard ».....	128
4.5	Bilan de la matrice « air hospitalier »	129
5	Etude de la matrice air intérieur « bâtiment bois »	130
5.1	Traitement de la matrice « bâtiments bois ».....	130
5.1.1	Détermination des déclins naturels des COV de la matrice « bâtiments bois ».....	130
5.1.2	Détermination des déclins des COV de la matrice « bâtiments bois » en présence des systèmes de traitement	131
5.2	Indices de performance déterminés pour les COV de la matrice « bâtiment bois ».....	131
5.3	Etude de la formation de sous-produits lors du traitement de la matrice « bâtiment bois »	132
5.4	Comparaison de la matrice bâtiment bois avec la matrice « standard »	133
5.5	Bilan de la matrice « bâtiments bois».....	134
6	Etude de la matrice air intérieur « produits ménagers »	135
6.1	Traitement de la matrice « produits ménagers»	135
6.1.1	Détermination des déclins naturels des COV de la matrice « produits ménagers»	135
6.1.2	Détermination des déclins des COV de la matrice « produits ménagers » en présence des systèmes de traitement.....	136
6.2	Indices de performance déterminés pour les COV de la matrice « produits ménagers »...137	
6.3	Etude de la formation de sous-produits lors du traitement de la matrice « produits ménagers ».....	137
6.4	Comparaison de la matrice produit ménager avec la matrice « standard »	138
6.5	Bilan de la matrice « produits ménagers »	139
7	Bilan du chapitre III	140
	Références du chapitre III	146
	Liste des figures du chapitre III	148
	Liste des tableaux du chapitre III	150

Chapitre IV – Traitement des COV émis par des produits ménagers en air intérieur
.....151

1	Introduction	155
2	Experimental	156
2.1	Experimental room: IRINA	156
3	Analytical instruments	157
3.1	Gas phase analysis	157
3.2	Particle phase analysis	157
3.3	Selection and technical specifications of air treatment devices.....	158
4	Results and discussions	159
4.1	Characterization of household product emissions in IRINA	159
4.2	Natural decays of household product emissions in IRINA	162
4.3	Reaction products	168
4.4	Carbon mass balance	175
5	Evaluation de la représentativité de la matrice artificielle « produits ménagers » par rapport à la mise en œuvre d'un produit ménager	176
6	Bilan du chapitre IV	178
	Références du chapitre IV	180
	Liste des figures du chapitre IV	183
	Liste des tableaux du chapitre IV	184

Chapitre V – Emissions et traitements de COV issus de matériaux bois en air intérieur.....185

1	Introduction	189
2	Experimental	190
2.1	Experimental room: IRINA	190
2.2	Analytical instruments	190
2.3	Selection and technical specifications of air treatment devices.....	191
2.4	Experimental protocol.....	192

3	Results and discussions.....	193
3.1	Wood-based material emissions in IRINA.....	193
3.2	Natural depletions of emissions in IRINA.....	197
3.3	Investigation of air treatment impact on indoor air quality	199
3.3.1	Considering natural depletion	199
3.3.2	Treatment of primary emitted VOCs	200
4	Evaluation de la représentativité de la matrice artificielle « bâtiments bois ».....	206
5	Bilan du chapitre V	208
	Références du chapitre V	210
	Liste des figures du chapitre V	212
	Liste des tableaux du chapitre V	213
	 Conclusion générale.....	 215

Introduction générale

Dans les pays développés, les populations passent de 70 à 90 % de leur temps dans des espaces intérieurs. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) estime qu'environ 7 millions meurent prématurément de maladies imputables à la pollution atmosphérique, dont 4,3 millions à la pollution de l'air intérieur. Le coût socio-économique associé aux conséquences de la QAI sur la santé humaine est de 19 milliards d'euros annuel en France. Cependant, ce n'est qu'à partir des années 80 que le sujet de la qualité de l'air intérieur (QAI) a fait partie des préoccupations sanitaires majeures.

La pollution de l'air intérieur est à associer d'une part par la pollution de l'air extérieur et d'autre part par des sources propres aux environnements intérieurs. Ces dernières sont notamment les matériaux de constructions et de décorations, mais peuvent aussi être liés aux activités des occupants. Parmi de nombreux polluants, les composés organiques volatils (COV) représentent une part importante de cette pollution intérieure. En France, la réglementation repose sur l'établissement de normes visant à réduire les concentrations en COV, reconnus pour être dangereux pour la santé humaine, dans les lieux ouverts au public. Depuis janvier 2015, les valeurs guides pour le formaldéhyde et le benzène sont fixés à $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivement. Les valeurs guides ciblées pour le formaldéhyde et le benzène sont de $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivement pour l'année 2023.

La lutte contre la pollution de l'air intérieur passe d'abord par la diminution des émissions par les sources tels que l'usage des matériaux de construction les moins émissifs. La ventilation et l'aération de locaux peuvent-être aussi envisagées afin de diminuer les concentrations en COV. D'autre part, on peut avoir recours à des moyens de traitements de l'air tels que les systèmes de traitement. Ces derniers reposent sur différents procédés physico-chimiques de piégeage et/ou de destruction des polluants. Parmi ces procédés la photocatalyse est un procédé qui a connu un essor technique et commercial significatif pour le traitement de l'air intérieur à partir des années 2000.

En France, une norme sur les tests d'efficacité des systèmes de traitement de l'air intérieur a été publiée en 2009 pour la première fois. Les tests, selon cette norme, sont réalisés à l'échelle laboratoire. Cependant, plusieurs questions liées aux performances et à l'innocuité des dispositifs photocatalytiques utilisés en conditions réelles restent en suspens. En effet, l'oxydation des COV peut ne pas être complète et aboutir à la formation d'espèces secondaires potentiellement nocives.

Ce travail de thèse est cofinancé par l'IMT Lille Douai (Département SAGE) et l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME). Il s'inscrit dans le cadre du projet ADEME Cortéa 'ETAPE' « Evaluation de l'innocuité des systèmes de traitement de l'air intérieur par photocatalyse » qui vise à caractériser les performances et l'innocuité de systèmes commerciaux de traitement d'air par photocatalyse dans des situations de fonctionnement types, proches des conditions réelles d'utilisation. Ce travail a donc pour but d'étudier des dispositifs de traitement photocatalytiques au plus près des conditions réelles de mises en œuvre. Deux objectifs peuvent être définis : d'une part un objectif applicatif, d'autre part, des objectifs scientifiques.

Objectif applicatif :

Etudier les performances et l'innocuité de dispositifs de traitement de l'air dans des conditions les plus proches possible de l'air intérieur en termes de (i) compositions de l'environnement intérieur reproduit, (ii) niveaux de concentrations, (iii) volume de l'enceinte test, (iv) taux de renouvellement d'air et (v) conditions environnementales de température et d'humidité. L'objectif est également

d'apporter des éléments permettant de faire évoluer la norme en vigueur sur les systèmes de traitement de l'air intérieur par photocatalyse.

Objectifs scientifiques :

- Développer et valider une pièce expérimentale de grand volume permettant de reproduire et contrôler au laboratoire les conditions de l'air intérieur.
- Caractériser la cinétique de dégradation de plusieurs COV simultanément à l'échelle de la ppb au sein d'un dispositif de très grand volume.
- Identifier et quantifier les sous-produits et intermédiaires réactionnels gazeux et particulaires formés au cours de la dégradation de COV dans des conditions typiques de l'air intérieur.
- Etudier l'influence de la composition de la matrice gazeuse à traiter sur les performances de traitement des systèmes en conditions réalistes de mise en œuvre.

Ce document est divisé en cinq chapitres. Le premier chapitre de ce manuscrit présente le contexte général de l'étude : (i) les COV en air intérieur, leurs impacts sur la santé, et la réglementation concernant la diminution de leurs niveaux de concentrations en air intérieur, (ii) la photocatalyse appliquée au traitement des COV en air intérieur : avantages et désavantages et norme élaborée et (iii) les objectifs de ce travail de thèse et la démarche permettant d'atteindre ces objectifs.

Le second chapitre présente les dispositifs et protocoles expérimentaux développés dans le cadre de ces travaux et mis en œuvre pour répondre aux objectifs : (i) un recensement des dispositifs sur le marché français ainsi que la sélection des dispositifs de traitement de l'air à étudier dans le cadre de cette thèse, (ii) la définition de matrices gazeuses types face aux quelles les systèmes retenus sont étudiés, et (iii) le développement et les validations de la pièce expérimentale de grand volume dans laquelle les systèmes de traitement sont étudiés.

Les troisième, quatrième et cinquième chapitres présentent les résultats obtenus. Dans ces chapitres, les études des systèmes de traitements sont réalisées face à deux modes de pollution (i) un évènement de pollution transitoire, reproduit à partir de matrices gazeuses synthétiques ou d'émissions réelles et (ii) un évènement de pollution continu. Ces chapitres mettent en lumière les avantages et les limitations des protocoles expérimentaux développés pour évaluer les dispositifs de traitement ainsi que ceux des dispositifs de traitement eux-mêmes. Sur la base des résultats obtenus dans ces trois chapitres, des recommandations sont formulées afin de faire évoluer la norme en vigueur pour caractériser les performances de systèmes de traitement.

Chapitre I
La qualité de l'air intérieur : pollution et remédiation

Sommaire du chapitre I

1	La qualité de l'air intérieur	8
1.1	Diversité de polluants.....	9
1.2	Les composés organiques volatils en air intérieur	10
1.2.1	Définition des COV	10
1.2.2	Niveaux de concentrations rencontrés en air intérieur	11
1.3	Surveillance des COV en air intérieur	13
1.3.1	Politique de surveillance	13
1.3.2	Classification des COV prioritaires.....	14
1.3.3	Valeur guide en air intérieur	15
1.4	Paramètres de contrôle des COV en air intérieur	17
2	Remédiation des COV en air intérieur	19
2.1	La photocatalyse.....	19
2.2	La photocatalyse appliqué au traitement de l'air	21
2.2.1	Paramètres influençant la dégradation des COV par photocatalyse	25
2.2.2	Sous-produits issus du traitement photocatalytique de différents COV primaires	27
2.2.3	Systèmes photocatalytiques de purification de l'air	28
2.2.4	Norme XP B 44 013.....	32
3	Problématiques, objectifs et structure de la thèse.....	32
	Références du chapitre I	35
	Listes des figures du chapitre I	40
	Liste des tableaux du chapitre I.....	41

La pollution de l'air intérieur, enjeu majeur de santé publique, constitue actuellement une problématique de recherche en plein essor. En effet, les personnes passent en moyenne 85 % de leur temps dans des environnements clos, et une majorité de ce temps dans l'habitat : domicile, locaux de travail ou destinés à recevoir du public, mais aussi dans les moyens de transport. Dans ces espaces, ils peuvent être exposés à de nombreux polluants. La nature de ces polluants dépend notamment des caractéristiques du bâtiment, du véhicule, des activités et des comportements (tabagisme, travaux, décoration, etc.) et ces polluants peuvent avoir des effets sur la santé et le bien-être.

Ce premier chapitre s'intéresse tout d'abord au contexte général de ce travail à savoir, un état des lieux des différentes formes de pollution de l'air intérieur et souligne les effets sanitaires connus liés à l'exposition aux polluants. Dans un deuxième temps, l'étude se focalise sur les composés organiques volatils qui sont les polluants d'intérêt de ce travail de thèse. Par la suite les technologies de traitement permettant l'élimination de ces composés en air intérieur sont présentées. Une attention particulière est portée à la photocatalyse. En lien avec cette technologie, la norme en vigueur pour tester les performances des systèmes de traitement autonomes est présentée. Enfin, les objectifs et la démarche du travail de thèse sont présentés.

1 La qualité de l'air intérieur

L'air intérieur se caractérise par un mélange de différents polluants qui peuvent occasionner des effets d'inconfort voire des pathologies aiguës ou chroniques. Si les effets aigus sont plus rarement rencontrés et se manifestent lors d'expositions à de fortes concentrations (plusieurs ppm), les effets chroniques en revanche surviennent avec des expositions continues à de faibles concentrations (quelques ppb) et induisent des manifestations cliniques. Les effets à court terme de ces expositions apparaissent après différents temps de latence. Ils comptent parmi eux : le syndrome des bâtiments malsains (Sick Building Syndrome ou SBS).

Le concept du Syndrome des Bâtiments Malsains (SBM) a été défini par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) en 1982, il correspond à un ensemble de symptômes respiratoires, oculaires, cutanés et des manifestations générales (migraine, léthargie) apparaissant chez les sujets fréquentant le même bâtiment. Les facteurs expliquant ces troubles sont multiples, de nombreux polluants peuvent être mis en cause tels que la fumée de tabac, les Composés Organiques Volatils (COV), dont le formaldéhyde, les bactéries et les champignons mais aussi des paramètres de confort tels que la ventilation, la température, l'hygrométrie, l'éclairage, ou le bruit.

Du fait de la forte exposition aux environnements intérieurs, une dégradation de la qualité de l'air intérieur (QAI) augmente le risque d'atteinte de pathologies allergiques [1]. L'ensemble de ces maladies (asthme, conjonctivite, etc.) concerne 25 % à 30 % de la population dans les pays industrialisés et leur prévalence a doublé entre 1981 et 2000 [2]. De plus, la dégradation de la QAI présente un fort impact sur le plan socio-économique, à titre d'exemple le coût annuel des problèmes de santé liés à une mauvaise QAI est estimé à 19 milliards d'Euros en France [3].

1.1 Diversité de polluants

L'environnement intérieur offre une grande diversité de situations de pollution par des agents physiques et des contaminants microbiologiques et chimiques inorganiques et organiques très variés qui conduisent à la dégradation de la QAI. Ces contaminants peuvent provenir d'une part de l'air extérieur par le biais des échanges entre les environnements intérieur et l'air extérieur et d'autre part des sources internes spécifiques.

Les **polluants physiques** regroupent les polluants présents sous forme de fibres ou de particules fines. Les particules se composent d'un mélange de substances organiques et inorganiques et peuvent avoir une origine anthropique (automobile, combustion) ou naturelle (volcanisme). En plus de l'apport de l'air extérieur, les particules peuvent-être générées par les activités humaines à l'intérieur des locaux comme le tabagisme ou la cuisson des aliments. Les effets sanitaires des particules dépendent de leur taille : les particules qui pénètrent dans les voies aériennes supérieures ont un diamètre aérodynamique inférieur à 10 μm (PM_{10}) alors que des particules plus fines, d'un diamètre inférieur à 2,5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) pénètrent profondément dans l'appareil respiratoire où elles peuvent s'accumuler et provoquer une altération de la fonction respiratoire [4]. Les fibres, quant à elles, sont désignées comme des particules dont la longueur est au moins trois fois supérieure au diamètre. En fonction de leur nature chimique les fibres peuvent être classées en fibres organiques (coton, acétate de cellulose...) ou inorganiques (amiante, laines de verre...). Les fibres peuvent provoquer des allergies cutanées ou respiratoires. Selon l'Institut National de Recherche et Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS), une exposition prolongée à certaines fibres peut entraîner des cancers. La plus connue des fibres utilisée en environnement intérieur est l'amiante. Elle est classée comme cancérigène certain par le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) et depuis janvier 1997 [5], tout produit contenant de l'amiante est interdit en France.

Les **polluants biologiques** sont des organismes ou des espèces exogènes qui peuvent avoir un impact sur la qualité de l'air intérieur. Les allergènes sont définis comme étant des substances étrangères capables de déclencher une réaction allergique. La salive, la peau et les glandes anales des animaux domestiques (chat, chien etc...), sont des réservoirs d'allergènes. Les acariens, sont aussi des allergènes présents en air intérieur. Les symptômes évocateurs de l'allergie comprennent la rhinite, la conjonctivite, les éruptions cutanées, l'eczéma, et l'asthme [6]. Les moisissures sont une part importante de la pollution biologique dans les environnements intérieurs [7]. Ces champignons microscopiques sont capables de coloniser différents supports (bois, papier, tissus, produits alimentaires,...) et de libérer dans l'air une grande quantité de spores et/ou des substances odorantes voire toxiques comme des mycotoxines ou des composés organiques volatils qui peuvent favoriser les manifestations allergiques et les irritations des muqueuses [8].

Les **polluants chimiques** rassemblent les polluants gazeux inorganiques et les polluants gazeux organiques. Les principaux polluants inorganiques présents en air intérieur regroupent le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azotes (NO_x) et l'ozone (O_3).

Le CO est un gaz incolore, inodore et toxique. Il agit comme un gaz asphyxiant très toxique qui, absorbé en quelques minutes par l'organisme, se fixe sur l'hémoglobine [9]. Il est généralement le résultat d'une combustion incomplète, quel que soit le combustible : bois, gaz, charbon ou essence.

Dans les espaces clos, un taux de renouvellement d'air insuffisant entraîne une accumulation du CO₂ émis par les appareils de chauffages (chaudières, chauffe-eau et chauffe bain, cheminées).

Les NO_x comprennent l'oxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂). En air extérieur, les sources principales de NO_x sont le trafic routier, l'industrie et l'agriculture. En air intérieur, les NO_x sont émis par les appareils à gaz tels que gazinières et chauffe-eau. Au contact avec l'oxygène de l'air NO s'oxyde en NO₂ qui est un gaz irritant pour les bronches [10]. Chez les asthmatiques, il augmente la fréquence et la gravité des crises [10]. Chez l'enfant, il favorise les infections pulmonaires [10].

Enfin, O₃ est un agent oxydant très réactif susceptible de provoquer une hyper sensibilité bronchique chez les personnes sensibles et une inflammation des tissus respiratoires. La concentration en O₃ dans l'environnement intérieur dépend essentiellement de la concentration extérieure et du taux de renouvellement d'air de la pièce. Néanmoins, l'ozone peut avoir une origine endogène. La source interne d'ozone est liée aux équipements utilisant un rayonnement UV tels que les photocopieuses, les imprimantes mais aussi les purificateurs d'air [11]. L'exposition à l'O₃ en air intérieur et à ses produits d'oxydation est en lien avec des maladies voir même des mortalités [12].

Les polluants gazeux organiques, rassemblent les composés organiques volatils (COV) mais aussi les espèces de volatilités plus faibles (SVOC). Les COV sont largement utilisés dans la fabrication de nombreux produits, matériaux d'aménagement et de décoration et sont également émis par le tabagisme et par les activités d'entretien et de bricolage [13]. Compte tenu de la multiplicité des sources intérieures, les COV sont souvent plus nombreux et plus concentrés à l'intérieur qu'à l'extérieur [14]. Les COV présentent un impact sur la santé variable selon l'espèce considéré. En effet, plusieurs COV sont classés dans la catégorie des substances cancérigènes (tels que benzène, 1,3-butadiène et trichloréthylène), mutagènes (hydrocarbures insaturés) ou les deux à la fois (hydrocarbures halogénés) [15, 16]. D'autres peuvent être neurotoxiques (benzène et toluène) ou tératogènes (éthers de glycol) à de fortes concentrations.

Du fait de la complexité de la composition de l'air intérieur notre étude ne concerne pas toute la liste des polluants en air intérieur présentée ci-dessus, mais se limite uniquement au COV. Ces polluants sont ciblés pour plusieurs raisons dont la multiplicité des sources intérieures, leur impact sanitaire important, leur abondance et leur forte occurrence dans les environnements intérieurs [14].

1.2 Les composés organiques volatils en air intérieur

1.2.1 Définition des COV

Les COV comprennent plusieurs centaines d'espèces chimiques : hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, xylène, styrène...), hydrocarbures aliphatiques (hexane, octane...), hydrocarbures halogénés (trichloréthylène...), cycloalcanes (cyclohexane...), alcènes, terpènes (alpha et bêta pinène, limonène...), alcools (propanol, butanol...), glycols et éthers de glycol, cétones, acides organiques, esters furanes et les aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, hexanal...). Leurs points communs sont leurs structures carbonées et leurs volatilités. Certains sont capables de s'évaporer à température ambiante et de diffuser dans l'air, entraînant ainsi des impacts directs et indirects sur l'environnement. En Europe, la directive 2004-42/CE du 21 avril 2004 définit comme COV tout composé organique ayant un point d'ébullition inférieur ou égal à 250 °C à la pression standard de 101,3 kPa [17].

1.2.2 Niveaux de concentrations rencontrés en air intérieur

Plusieurs études sur la qualité de l'air intérieur ont été réalisées à différentes échelles afin de mesurer les niveaux de concentrations des COV en air intérieur ainsi que les niveaux de concentrations d'autres polluants présents en air intérieur tels que le CO, les NO_x, les particules, les allergènes etc. Les études réalisées à l'échelle européenne sont présentées dans le Tableau I- 1 . Les principales études réalisées en France à l'échelle nationale sont présentées dans le Tableau I- 2.

Tableau I- 1 : Etudes sur la qualité de l'air intérieur à l'échelle européenne

Etude	Nombre des échantillons	Nombre de pays	Environnement cible	Polluants cibles	Références
Expolis	500	6	Logements, lieux de travail, extérieur, etc.	33 COV, CO, et PM _{2,5}	[18]
AIRMEX (2003 - 2008)	182 103	9	ERP (écoles) Logements	9 COV, CO et NO ₂	[19]
OFFICAIR (2012-2013)	140	8	Bureaux	19 COV, O ₃ , NO _x	[20]

Tableau I- 2 : Etudes sur la qualité de l'air intérieur à l'échelle nationale

Etude	Nombre des échantillons	Environnement cible	Polluants cibles	Références
VESTA (1998 - 2000)	110	Logements	2 COV (formaldéhyde et acétaldéhyde), NO _x , PM _{2,5} et acariens	[21]
Sentinelles de l'air (APPA 2001 - 2002)	120	Logements	BTEX, CO et NO _x	[22]
Campagne nationale dans les logements (2003 - 2005)	567	Logements	20 COV, CO et CO ₂ , PM _{2,5} , PM ₁₀ , allergènes d'animaux, radon et rayonnement gamma	[14]
Campagne nationale dans les écoles (2009 - 2011)	310	Ecoles et crèches	Benzène, formaldéhyde, confinement	[23]
Campagne nationale dans les écoles (2011 - 2015)	300	Ecoles et crèches	COV, COSV, CO ₂ , PM _{2,5} , PM ₁₀ , allergènes, radioactivité	[24]
Campagne nationale dans les bureaux (2013 - 2015)	350	Bureaux	COV, PM _{2,5} , PM ₁₀ , contaminations fongique et bactérienne, fibres minérales, fibres d'amiante allergènes	[25]

Au regard de la diversité des études réalisées en termes d'échelles, d'environnements intérieurs et de polluants ciblés, seuls les résultats de la campagne nationale dans les logements en France et ceux de l'étude européenne AIRMEX [19] correspondants aux logements sont présentés afin de positionner l'état de pollution des logements français par rapport aux pays européens. Les concentrations mesurées en air intérieur, ainsi que le ratio de la concentration intérieur et la concentration extérieur (I/E) sont reportés dans le Tableau I- 3.

Tableau I- 3: Concentrations en COV ($\mu\text{g.m}^{-3}$) mesurées dans les logements en France [14] et durant la campagne AIRMEX en Europe [19].

Familles chimiques	COV	France : Campagne nationale logement			Europe : AIRMEX (logements)		
		Médiane	90 ^{ème} percentile	I/E	Médiane	95 ^{ème} percentile	I/E
Aldéhydes	Formaldéhyde	19,5	39,9	10,3	19,7	44,2	5,9
	Acétaldéhyde	11,6	24,3	8,2	11,2	24,8	4,0
	Acroléine	1,1	2,5	3,6			
	Hexaldéhyde	13,6	35,6	27,2			
hydrocarbures	Benzène	2,1	5,7	1,9	1,9	4,9	1,2
	Toluène	12,2	46,9	3,5	6,5	28,4	1,5
	Ethylbenzène	2,3	7,5	2,3	1,1	3,8	1,2
	m/p-xylène	5,6	22,0	2,3	2,8	9,3	1,2
	o-xylène	2,3	8,1	2,1	1,2	3,7	1,3
	Styrène	1,0	2	2,5	0	1,0	
	1,2,4-triméthylbenzène	4,1	13,7	2,9	1,1	6,6	1,3
	n-décane	5,3	29,1	2,8	15,6	30,5	1,4
	n-undécane	6,2	33,6	3,4			
	Trichloroéthylène	1,0	3,3	1,0			
	Tétrachloroéthylène	1,4	5,2	1,2			
	1,4-diclorobenzène	4,2	68,5	2,3			
	Ethers glycol	2-butoxyéthanol	1,6	5,5	4,0	0	0,7
2-butoxy-éthylacétate		<LD	<LD	1,0			
1-méthoxy-2-propanol		1,9	10,8	3,8			
1-méthoxy-2-propylacétate		<LD	<LD	1,0			

La campagne logements réalisée par l'OQAI [14], à l'échelle de la France, démontre notamment que de multiples polluants physiques, chimiques, microbiologiques sont présents dans la majorité des logements et qu'environ 10 % des logements sont multi-pollués. Les concentrations médianes mesurées dans les pièces principales ou pièces assimilés sont plus élevées pour l'ensemble de COV que celles mesurées en air extérieur avec un ratio I/E pouvant atteindre 10 pour le formaldéhyde et 27 pour l'hexaldéhyde démontrant ainsi qu'il existe bien une pollution intérieure spécifique, globalement plus élevée qu'à l'extérieur. Les concentrations médianes intérieures en COV varient entre $1,0 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le trichloroéthylène et $19,5 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le formaldéhyde avec un pourcentage d'occurrence pouvant atteindre 100 % pour certains COV tels que le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Les éthers glycols sont relativement peu fréquents.

Les niveaux de COV observés dans les logements français lors de la campagne nationale [14] sont globalement comparables à ceux rapportés dans la campagne AIRMEX [19]. Les concentrations les plus élevées sont observées pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde dans les deux campagnes. Néanmoins, les rapports I/E déterminés dans la campagne AIRMEX sont inférieurs d'un facteur deux aux logements français. Cette différence est probablement liée à une pollution externe plus importante dans la campagne AIRMEX, puisque cette dernière s'est particulièrement intéressée aux environnements urbains.

Le nombre important de COV en air intérieur, les concentrations relativement élevées et leur forte occurrence déterminées lors de la campagne logements réalisée par l'OQAI [14], questionnent les impacts sanitaires des COV qui n'ont à l'heure actuelle pas tous été identifiées. Ceci montre l'importance de contrôler les concentrations en COV dans les environnements intérieurs.

1.3 Surveillance des COV en air intérieur

1.3.1 Politique de surveillance

Les actions gouvernementales françaises menées dans le cadre d'une réduction des concentrations en composés organiques volatils dans les environnements intérieurs sont nombreuses, comme le montre le Tableau I- 4.

Dans le cadre du premier Plan National Santé Environnement (PNSE 1)[26], la campagne logement de l'OQAI ainsi que la campagne écoles et crèches ont été engagées afin d'améliorer les connaissances sur la QAI. Le principe d'une surveillance obligatoire de la QAI dans les lieux clos recevant du public a été introduit lors du Grenelle de l'Environnement et acté dans le second Plan national santé-environnement (PNSE 2)[27] ainsi que dans la loi Grenelle 2 n°2010-788 du 12 juillet 2010 [28] portant engagement national pour l'environnement (article 180). Cette loi concerne la réduction de l'exposition de la population aux composés organiques volatils issus des matériaux de construction et de décoration. Dans ce cadre, le décret n°2011-321 [29] impose l'étiquetage des émissions de matériaux de constructions. La loi Grenelle 2 se distingue d'une part, par l'interdiction d'utilisation du trichloroéthylène, du benzène, du di(2-éthylhexyle)phtalate et du dibutylephtalate dans les matériaux de constructions et de décoration et d'autre part par l'imposition d'une surveillance de la QAI dans les Etablissements Recevant du Publique (ERP). Les paramètres soumis à cette surveillance concernaient la mesure des concentrations en formaldéhyde, en benzène et en dioxyde de carbone pour le confinement, ainsi que le contrôle des dispositifs de ventilations à réaliser aux frais du propriétaire ou de l'exploitant de l'établissement (Décrets n°2011-1727 [30], Décrets 2011-1728 [31] et Décrets 2012-14 [32]). Cependant le décret 2015-1000 du 17 août 2015 [33] relatif à la surveillance de la QAI dans les ERP, simplifie les mesures de surveillance de l'air intérieur puisque la mesure des polluants est supprimée pour les établissements qui ont mis en place des dispositions particulières de prévention de la qualité de l'air intérieur. Enfin, suite à 10 ans d'actions destinées à l'amélioration de la QAI, le PNSE 3 [34] proposera une nouvelle approche de la santé environnementale.

Tableau I- 4 : Décrets relatifs à l'amélioration de la QAI en France

	Date	Contenu
PNSE 1	2004-2008	Améliorer les connaissances de la QAI et renforcer la réglementation. Mise en place un étiquetage des émissions en COV des matériaux de construction.
Loi Grenelle 1	2009	Nécessité d'améliorer la QAI notamment dans les établissements recevant du public.
PNSE 2	2009-2013	Etiquetage des matériaux de construction et de décoration. Réduire l'exposition de la population aux substances préoccupantes en air intérieur et les bâtiments accueillant des enfants. Mise en place de conseillers habitat santé.
Loi Grenelle 2	2010	Interdiction de l'utilisation du trichloroéthylène, du benzène, du di-2-éthylhexylephtalate et du dibutylephtalate dans la fabrication des matériaux de construction et de décoration. Décrets n°2011-1727,2011-1728 et 2012-14 : Mise en place d'une Surveillance obligatoire de la QAI dans les établissements recevant du public (écoles, crèches, ...). Décret n°2011-321 : Mise en place d'un étiquetage obligatoire des émissions des matériaux de construction et de décoration.
PNSE 3	2015-2019	Feuille de route gouvernementale pour réduire l'impact des altérations de l'environnement sur la santé. Reconduire et amplifier les actions des précédents PNSE

*PNSE : Plan National Santé Environnement

1.3.2 Classification des COV prioritaires

En 2002, l'OQAI [35] a établi une classification des principaux polluants en fonction (i) des propriétés toxicologiques, (ii) de l'exposition des populations, (iii) de l'abondance des polluants dans l'environnement intérieur et (iv) de leur impact sanitaire potentiel. Cette démarche permet d'établir un indice de hiérarchisation (IH noté sur 20) propre à chaque substance. Les principaux polluants sont ainsi répartis en deux classes distinctes. Les polluants, ayant un IH supérieur ou égal à 15 sont désignés comme « hautement prioritaires » alors que les composés avec un IH supérieur ou égal à 10 sont classés comme « très prioritaires ».

Au niveau européen, le projet INDEX [36](Indoor Exposure Limits in EU) a hiérarchisé les composés chimiques individuels non soumis à des directives ou réglementations, ayant un impact sanitaire connu et des sources intérieures d'émissions identifiées. La classification finale est répartie en deux groupes distincts : substances « hautement prioritaires », substances « faiblement prioritaires ».

L'Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (AFSSET), aujourd'hui Agence nationale chargée de la sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES), a élaboré en 2007 sa propre liste [37]. Les polluants prioritaires ont été choisis après une hiérarchisation basée sur les travaux de l'OQAI et le projet INDEX. Ces deux classifications antérieures considèrent le formaldéhyde et le benzène comme « hautement prioritaires » mais ne sont pas homogènes pour le reste des composés. Les différences sont liées à des méthodes de hiérarchisation différentes ainsi qu'à des mises à jour des fiches toxicologiques entre les deux études.

Le Tableau I- 5 présente la hiérarchisation des COV prioritaires de l'air intérieur selon les trois études : les substances définies comme « hautement prioritaires » (groupe A) et « très prioritaires » (groupe B) par l'OQAI, les substances « hautement prioritaires » (groupe G1) et « faiblement prioritaires » (groupe G2) de la liste INDEX, et le bilan proposé par l'AFSSET.

Tableau I- 5 : Hiérarchisation des polluants « hautement prioritaires » de l'air intérieur selon l'OQAI [35], le projet INDEX [36] et l'AFSSET [37].

Polluants	OQAI			INDEX	Afsset
	Logements	Ecoles	Bureaux		
1,4-dichlorobenzène	A	B	B		A
Acétaldéhyde	A	A	B	G2	B
Acroléine	A	B			
Benzène	A	A	A	G1	A
Formaldéhyde	A	A	A	G1	A
Ethylbenzène	B	B	A		
Styrène	B			G2	B
Toluène	B			G2	B
Xylènes				G2	B
d-limonène	B				
Tetrachloroéthylène	B				

1.3.3 Valeur guide en air intérieur

Pour faire face à l'enjeu sanitaire que représente la QAI, la loi du 1er août 2008 relative à la responsabilité environnementale oblige à définir des « valeurs-guides pour l'air intérieur ». La définition communément reconnue pour une valeur guide de qualité de l'air intérieur (VGAI) est la suivante, donnée par l'OMS[38] : « une valeur de concentration dans l'air associée à un pas de temps en dessous duquel, en l'état actuel des connaissances, aucun effet sur la santé n'est attendu pour la population générale ». Les valeurs-guides pour l'air intérieur relatives au formaldéhyde et au benzène sont définies par le décret 2011-1727 du 2 décembre 2011 [30]. La valeur-guide pour le formaldéhyde est fixée pour une exposition de longue durée à 30 $\mu\text{g.m}^{-3}$ au 1er janvier 2015 et passera à 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ au 1er janvier 2023. La valeur-guide pour le benzène est fixée pour une exposition de longue durée à 5 $\mu\text{g.m}^{-3}$ au 1er janvier 2013 et passera à 2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ au 1er janvier 2016. A l'échelle internationale, des VGAI sont proposées pour les COV en air intérieur par l'OMS [38] et plus récemment par le projet européen INDEX [39]. L'ensemble de ces valeurs guides sont reportées dans le Tableau I- 6.

Tableau I- 6 : Valeur guide des COV en air intérieur

COV	Valeur guide en air intérieur			
	Valeurs Réglementaire Décret n°2011-1727 [30]	OMS [38]	Propositions de valeurs-guide de INDEX [39]	Proposition de valeur guide de l'ANSES [40]
Benzène	pour 2013 : 5 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour 2016 : 2 $\mu\text{g.m}^{-3}$	17 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (risque unitaire de 10^{-4}) 1,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (risque unitaire de 10^{-5}) 0,17 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (risque unitaire de 10^{-6})		30 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (1-14 jours) Long terme : 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (effets à seuil), 2 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (effet sans seuil)
Ethylbenzène		22 000 $\mu\text{g.m}^{-3}$ sur un an		
Toluène		260 $\mu\text{g.m}^{-3}$ sur une semaine 1 000 $\mu\text{g.m}^{-3}$ sur - 30 minutes	Court terme : 15 mg.m^{-3} Long terme : 300 $\mu\text{g.m}^{-3}$	
M+p-Xylène			Court terme : 20 mg.m^{-3}	
o-xylène		870 $\mu\text{g.m}^{-3}$ sur un an	Long terme : 200 $\mu\text{g.m}^{-3}$	
Styrène		260 $\mu\text{g.m}^{-3}$ sur une semaine	Court terme : 2000 $\mu\text{g.m}^{-3}$ Long terme : 250 $\mu\text{g.m}^{-3}$	
Trichloroéthylène		230 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (risque unitaire de 10^{-4}) 23 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (risque unitaire de 10^{-5}) 2,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (risque unitaire de 10^{-6})		Long terme : 20 $\mu\text{g.m}^{-3}$
1,4-dichlorobenzène				
2-butoxyéthanol		550 mg.m^{-3} à court terme		
1-methoxy-2-propanol		568 mg.m^{-3} à court terme		
1-méthoxy-2-propyl acétate		550 mg.m^{-3} à court terme		
Naphtalène				Long terme : 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$
Limonène				
Alpha-pinène			450 $\mu\text{g.m}^{-3}$	
Formaldéhyde	pour 2015 : 30 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour 2023 : 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$	1 00 $\mu\text{g.m}^{-3}$ sur 30 mn	30 $\mu\text{g.m}^{-3}$ sur 30 mn	50 $\mu\text{g.m}^{-3}$ (30 mn) 10 $\mu\text{g.m}^{-3}$ sur long terme
Acétaldéhyde		2 000 $\mu\text{g.m}^{-3}$ sur 24 hr 50 $\mu\text{g.m}^{-3}$ sur un an (concentrations tolérables)	Cout terme : 200 mg.m^{-3} Long terme : 200 $\mu\text{g.m}^{-3}$	

*Risque unitaire : Probabilité que l'individu a de développer l'effet associé à la substance pendant sa vie du fait de l'exposition considérée.

Malgré la définition de valeurs guides pour les COV en air intérieur, ces valeurs ne sont pas toujours respectées. En effet, les concentrations mesurées lors des campagnes terrains restent parfois supérieures aux valeurs fixées. Ainsi, du fait de l'impact important des COV sur la qualité de l'air intérieur et par conséquent sur la santé et le bien-être, le contrôle des concentrations de COV dans les environnements intérieurs demeure une priorité.

1.4 Paramètres de contrôle des COV en air intérieur

Le contrôle des niveaux de COV en air intérieur regroupe l'ensemble des actions préventives visant à réduire les teneurs en COV « aux sources », et à diminuer les concentrations des COV en air intérieur par le biais d'une ventilation adaptée.

Contrôle des sources d'émission des COV par les bâtiments

- Développement de bâtiments mettant en œuvre des matériaux à faible taux d'émission de COV : à titre d'exemple, en 2003 Guo et al [41], ont présenté le cas d'une maison d'habitation nouvellement construite pour réduire les niveaux de COV émis dans l'intérieur. Les matériaux de construction utilisés dans la maison ont été testés, avant application, dans une chambre expérimentale de 13,5 m³ de volume à une température de 23°C ± 1°C et une humidité relative de 50 % ± 5 %. Des matériaux à faible taux d'émission en COV ont été sélectionnés. Du fait de la ventilation et de la sélection appropriée des matériaux de construction, la concentration totale en COV mesurée dans le bâtiment est significativement réduite (inférieure ou égale à 43 µg.m⁻³ [41]) par rapport aux niveaux de concentrations habituellement observés dans des habitations classiques nouvellement construite (480 – 31 700 µg.m⁻³ [41]).
- L'étiquetage environnemental des produits de construction et de décoration, des revêtements de murs et de sols, des peintures et des vernis nouvellement mis sur le marché est obligatoire depuis le 1^{er} janvier 2012 [29]. Cette étiquette (Figure I- 1) permet d'indiquer aux utilisateurs le niveau d'émission du produit en COV. Les produits sont classés selon 4 catégories, allant de A+ (très faibles émissions) à C (fortes émissions). L'étiquetage intègre l'émission de formaldéhyde et l'émission totale en COV. D'autres polluants sont également pris en compte, car d'une part les études de l'OQAI ont montré leur forte présence dans les logements et d'autre part ils peuvent présenter un risque sanitaire: l'acétaldéhyde, le toluène, le tétrachloroéthylène, le xylène, le triméthylbenzène, le dichlorobenzène, l'éthylbenzène, le butoxyéthanol, et le styrène. Cet étiquetage interdit les composés cancérigènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction humaine de catégories 1 et 2 (tels que trichloréthylène et benzène) dans la fabrication des produits de construction et décoration. La classe d'émission d'un produit est définie selon la concentration d'exposition calculée à partir d'un taux d'émission mesuré pour la liste de 10 COV présentée. Cette concentration est ensuite comparée aux niveaux des classes d'émission pour chaque COV contrôlés permettant ainsi de déduire une classe d'émission associée à chaque composé (Tableau I- 7).



Figure I- 1 : Etiquetage environnemental de l'émission en air intérieur des matériaux de construction [42]

Tableau I- 7 : Liste des 10 COV contrôlés et niveaux de concentration ($\mu\text{g.m}^{-3}$) associés aux 4 classes d'émission selon la loi Grenelle 2 [28].

Composés	Niveaux d'émission ($\mu\text{g.m}^{-3}$)			
	Classe C	Classe B	Classe A	Classe A+
Formaldéhyde	>120	<120	<60	<10
Acétaldéhyde	>400	<400	<300	<200
Toluène	>600	<600	<450	<300
Tétrachloroéthylène	>500	<500	<350	<250
Xylène	>400	<400	<300	<200
1,2,4-triméthylbenzène	>2000	<2000	<1500	<1000
1,4-dichlorobenzène	>120	<120	<90	<60
Ethylbenzène	>1500	<1500	<1000	<750
2-butoxyéthanol	>2000	<2000	<1500	<1000
Styrène	>500	<500	<350	<250
COVT	>2000	<2000	<1500	<1000

Ventilation des locaux

La ventilation consiste en l'apport d'air extérieur pour renouveler l'air du logement et extraire l'air vicié. L'aération et la ventilation des locaux jouent un rôle essentiel pour diminuer la concentration de l'ensemble des polluants dans l'air intérieur, limiter ainsi les conséquences sur la santé, assurer le confort des occupants ainsi que la salubrité et la pérennité du bâtiment. Elle est une obligation légale (arrêtés du 24 mars 1982 et du 28 octobre 1983) pour tous les logements postérieurs à 1982, collectifs ou individuels. Néanmoins, la ventilation induit l'évacuation de l'air chaud du bâtiment, ce qui occasionne une perte énergétique liée à la surconsommation de chauffage. Cette consommation énergétique représente généralement 20 à 50% de la charge thermique [43, 44]. Ainsi réduire le taux de ventilation aurait un impact positif significatif sur la consommation d'énergie.

Maintenant que les actions préventives permettant le contrôle des COV en air intérieur sont présentées, il est important de signaler que, dans certains cas, l'emploi de ces actions seules n'est pas suffisant pour réduire suffisamment les concentrations en COV dans les espaces clos. En effet, la réglementation RT 2020 [45] déjà en mise en œuvre se traduit par la construction de bâtiments passifs. Ainsi, on peut s'attendre à des niveaux de COV plus élevés à cause du confinement de bâtiments et des conditions de ventilations réduites. Pour faire face à ce problème des actions de

remédiation peuvent-être envisagées. Les actions de remédiation consistent à éliminer les COV présents dans l'air intérieur par l'emploi de techniques d'épuration.

2 Remédiation des COV en air intérieur

La remédiation de l'air intérieur nécessite des techniques de traitement adaptées à l'élimination de faibles teneurs d'une grande diversité de polluants. Ces techniques peuvent-être subdivisées en deux catégories: les techniques destructives et les techniques non destructives.

Les techniques non destructives consistent à capter ou à piéger les contaminants. L'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif [46] qui est un matériau carboné solide et poreux. L'air pollué est traité lors de la traversée d'un lit de matériau adsorbant de grande surface spécifique. Depuis quelques années, les matériaux de construction eux même sont envisagés comme de possibles éléments de purification de l'air. Ils sont l'objet d'un intérêt croissant pour le traitement de l'air intérieur [47-49]. Tout comme les procédés d'adsorption intégrés aux centrales de traitement d'air, le piégeage des COV par ces matériaux implique des phénomènes de physisorption et/ou chimisorption. Dans ce contexte le plâtre est un matériaux de construction particulièrement intéressant pour le piégeage de COV [50]. L'étude de Séo et al. [51] menée sur le plâtre classique, le plâtre dépolluant contenant du charbon actif et le charbon actif seul avec un mélange de COV aromatiques a montré que le charbon actif est le matériau le plus adsorbant et que le plâtre dépolluant est plus efficace que le plâtre classique. Malgré l'efficacité de la technique d'adsorption, les principaux inconvénients sont (i) la durée de vie finie de l'adsorbant, (ii) l'empoisonnement de l'adsorbant, (iii) la présence éventuelle de réactions secondaires entre l'adsorbant et l'adsorbat et (iv) la sélectivité de l'adsorbant vis-à-vis des différentes familles de COV.

Les techniques destructives quant à elles consistent à transformer chimiquement les polluants en sous-produits. Parmi ces techniques la photocatalyse est le procédé d'oxydation avancée le plus étudié [52-54]; en effet, les réacteurs photocatalytiques présentent l'avantage de pouvoir être facilement intégrés au sein de systèmes de ventilations et d'air conditionné [55]. La faible consommation d'énergie et par conséquent les faibles coûts de mise en œuvre de ce procédé s'ajoutent aux avantages de la photocatalyse et ont conduit à un développement industriel supérieur aux autres techniques d'épuration. Cependant, la photocatalyse présente l'inconvénient de potentiellement transformer les polluants en sous-produits pouvant être plus toxiques [56].

Ce travail de thèse étant consacré au traitement des COV en air intérieur par photocatalyse, seule ou en couplage avec d'autres technologies une présentation détaillée de cette technique de traitement est proposée.

2.1 La photocatalyse

La photocatalyse est une technique d'oxydation basée sur l'activation d'un matériau semi-conducteur en utilisant un rayonnement approprié. Certains semi-conducteurs (TiO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , ZnO , CdS , ZnS) peuvent-être le siège de réactions d'oxydoréduction, de surface, initiées par une

radiation lumineuse appropriée. La Figure I- 2 schématise le phénomène de photocatalyse. Pour des raisons d'efficacité, d'exploitation et de coût, le photocatalyseur le plus répandu est TiO_2 .

Un Semi-Conducteur (SC) présente une bande de valence (BV) pleine et une bande de conduction (BC) vide séparées par une bande interdite (gap). Lors de l'absorption d'un photon présentant une énergie supérieure à celle du gap (E_g), des électrons peuvent passer de la BV à la BC créant ainsi des paires électron/trou (e^-/h^+). Ces paires se recombinent principalement dans le matériau, néanmoins, une fraction peut atteindre la surface et initier des réactions d'oxydo-réduction avec les espèces adsorbées en surface.

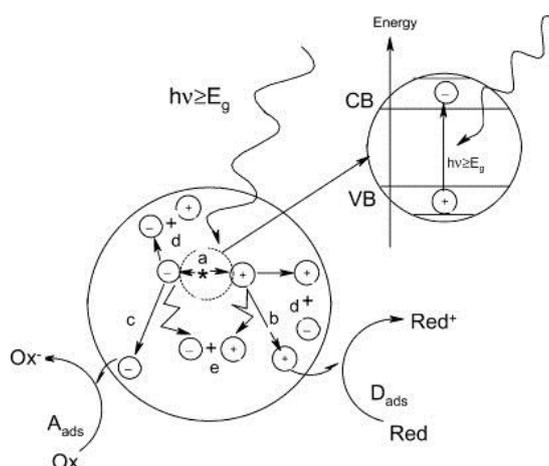


Figure I- 2 : Représentation schématique des processus chimiques et physiques prenant place lorsqu'un semi-conducteur est activé par une radiation appropriée : (a) génération de paires électrons/trous, (b) oxydation d'un donneur d'électrons, (c) réduction d'un accepteur d'électrons, (d) recombinaison de paires électron-trous à la surface et (e) recombinaison des paires dans le volume [57]

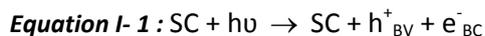
Le processus physico-chimique de photocatalyse se déroule en cinq étapes principales [58] :

- Transfert des réactifs de la phase fluide vers la surface du photocatalyseur.
- Adsorption des réactifs en surface.
- Réaction dans la phase adsorbée.
- Désorption des produits de réaction.
- Transfert des produits dans la phase fluide.

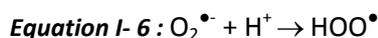
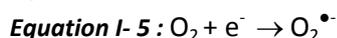
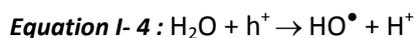
D'un point de vue cinétique, la vitesse globale de la réaction photocatalytique est couramment modélisée en se basant sur le modèle de Langmuir-Hinshelwood unimoléculaire où la vitesse de la réaction est proportionnelle à la quantité de réactif adsorbée. L'évolution de la quantité adsorbée d'un réactif avec la concentration des espèces présentes dans la phase fluide joue donc un rôle important dans la cinétique de l'oxydation photocatalytique des COV. Cet aspect est particulièrement important lors du traitement de COV pour les applications dans l'air intérieur.

En fonction de la nature des espèces adsorbées, un électron peut être transféré vers un composé accepteur d'électron (A) et un trou peut être transféré vers un composé donneur d'électron (D).

Le processus photocatalytique se résume par les trois équations générales suivantes (Equation I- 1, Equation I- 2, Equation I- 3)



La composition de l'air intérieur offre 20 % d'oxygène et une humidité relative de l'ordre de 50 %. Les réactions d'oxydoréductions entre ces espèces avec les paires e^-/h^+ sont donc des sources des radicaux hydroxyles HO^\bullet (Equation I- 4), superoxydes $O_2^{\bullet-}$ (Equation I- 5) et hydroperoxydes HOO^\bullet (Equation I- 6). Ainsi, lorsque le TiO_2 est irradié et en contact avec l'air, la surface du photocatalyseur est peuplée par des radicaux oxydants.



Lorsque les COV ou tout autre polluant environnemental ont accès à la surface du photocatalyseur, ils peuvent également être adsorbés sur TiO_2 . Les polluants peuvent ensuite réagir selon deux voies principales: (i) réaction avec des électrons ou des trous générés par la photo, correspondant à la réactivité directe; (ii) réaction avec des espèces oxydantes présentes à la surface du photocatalyseur correspondant à une réactivité indirecte. Dans les deux cas, les réactions observées conduisent à l'oxydation des polluants. De telles réactions d'oxydation peuvent permettre la minéralisation complète des composés organiques pour produire du CO_2 et de l' H_2O lorsque le temps de contact avec le photocatalyseur est suffisamment long. Toute la gamme des composés organiques est sensible à l'oxydation photocatalytique en raison de la présence de HO^\bullet et $O_2^{\bullet-}$ radicaux, caractérisés par des potentiels oxydants élevés.

2.2 La photocatalyse appliquée au traitement de l'air

Deux modes d'application de la photocatalyse au traitement de l'air peuvent être distingués : le mode passif et le mode actif. En **mode passif**, le photocatalyseur est placé dans le volume à traiter et le contact entre les polluants et les médias photocatalytiques est assuré par la diffusion naturelle des polluants dans l'air ainsi que la diffusion des produits de réaction photocatalytique. Ce type de traitement repose généralement sur le développement de matériaux de construction photocatalytiquement actifs tels que des ciments, des cloisons ou des peintures. En **mode actif**, l'air à traiter est extrait et envoyé au contact du matériau photocatalytique déposé et ancré sur un substrat adapté aux procédés de traitement de l'air. Divers substrats ont été étudiés: fibres, mousses, grilles, nids d'abeilles, etc. L'air traité peut circuler le long des média photocatalytiques, voire traverser le substrat. Ces média photocatalytiques sont généralement insérés dans des unités de traitement de l'air ou sont mises en œuvre au sein de dispositifs autonomes de traitement de l'air.

Le Tableau I- 8 est tiré d'une revue réalisée en 2017 par Boyjoo et al. [53] sur le traitement photocatalytique de l'air, ce tableau regroupe différentes études réalisées sur la dégradation de COV à la surface de photocatalyseurs à base de TiO_2 . Le Tableau I- 8 montre que les études visant à traiter l'air par photocatalyse, mettent en œuvre des photocatalyseurs, des polluants, des sources

lumineuses, des réacteurs et des conditions expérimentales extrêmement variés. De ce fait, les résultats issus de ces études sont rarement comparables entre eux. La diversité des conditions de test, développées dans les laboratoires, qui visent évaluer le traitement d'air par photocatalyse met en avant le besoin de protocoles et de référentiels communs pour les tests comme pour les activités de recherche. En matière de traitement d'air par photocatalyse, les études recensées mettent par ailleurs en évidence le besoin de rapprocher les conditions expérimentales des conditions réalistes et d'utiliser des paramètres objectifs, fiables et communs permettant des comparaisons entre les nombreux résultats obtenus.

Tableau I- 8 : Dégradation photocatalytique des COV sur des photocatalyseurs à base de TiO₂[53]

Photocatalyseur	COV	Source lumineuse	Réacteur	Conditions de réaction	Performance
P25-Degussa TiO₂ fixer sur fibre de silice	Acétylène	UV-365 (8–10 mW.cm ⁻²)	Réacteur à débit continue en quartz	100 ppm acétylène dans N ₂ en présence de trace d'eau à 500 mL.min ⁻¹	85 % minéralisation avec formaldéhyde, glyoxal et formique acid comme intermédiaire
Un lit de catalyseur monolithique recouvert de P25 and PC500	Perchloroéthylène (PCE) et n-décane	simulateur solaire	Réacteur annulaire	71 ppm n-Décane et 1095 ppm PCE à 150 mL.min ⁻¹ et 40% RH	100 % minéralisation pour n-décane et 69 % for PCE
P25 sur un support d'oxyde de graphène	Ethanol and benzène	UV de 25 mW.cm ⁻²	Réacteur en batch	Ethanol à 1.2 × 10 ⁻⁴ M	Autour de 95% de conversion
TiO₂ sur un support flexible de PVC	Benzène and toluène	Lumière solaire avec UV de 1.0–2,1 mW.cm ⁻²	Réacteur en batch (1920 cm ³)	50% RH	Constant de vitesse 7,65 × 10 ⁻⁵ et 1,07 × 10 ⁻⁴ min ⁻¹ /cm ²
TiO₂ sur un support de fibre optique	Isopropanol (IPA)	UV-LED de 126,1 mW.cm ⁻²	Réacteur tubulaire à fibre optique	10 ppm d'IPA, à 10 sccm, et 0 % RH	Elimination de 22% d'IPA
Film mince de TiO₂ sur un support en verre	Acétone and benzène	UV de 11,02 mW.cm ⁻²	Réacteur en batch	500 ppm d'acétone et 110 ppm de benzène	conversion de 100 % d'acétone en 25 min et de 100 % benzène en 110 min
film de TiO₂ transparent et robuste mécaniquement	Ethanol and acétaldéhyde	23 mW.cm ⁻² UV (280–400 nm) avec lumière solaire simulée	Réacteur cylindrique en verre Pyrex (7 L)	275 ppm (140 ppm pour test sous irradiation solaire) en air sec 80:20 N ₂ :O ₂	Conversion de 100 % d'éthanol en 70 min et d'acétaldéhyde en 125 min
Taille Nano et micro de TiO₂	Acétone, acétaldéhyde and toluène	UVA de 30 W.m ⁻²	Réacteur en batch (5L)	40 % RH et mélange de COV à 400 ppmv	PC105 (Cristal) > P25 (Evonik) > 1077 (Kronos) > AT-1 (Cristal)
Microfibres en TiO₂	Acétone, heptane and toluène	UV-365 à partir de LEDs	Réacteur en batch (PTFE gas-circulating loop)	50, 100, 200 ou 500 ppm d'acétone, 100 ppm toluène ou 200 ppm heptane à 3.3 L.min ⁻¹ , et 20% RH	efficacité quantique de 0.0106, 0.0027 et 0.0024 respectivement pour acétone, heptane and toluène sur TiO ₂ fibres
TiO₂ Mesoporeux	Benzène	UVA de 0,19 mW.cm ⁻²	Réacteur en batch (6,5 L)	Injection 2 µL benzène	Autour de 80% de conversion sur TS-400 (meilleur catalyseur préparé)
Anatase (dope F) TiO₂ nonoparticule 0 0 1 facette exposée	Acétone, benzène, and toluène	UV-A de 4,97 mW.cm ⁻² and lumière visible (400–1000 nm) 15,04 mW.cm ⁻²	A 7,2-L batch réacteur	Injection 5,2 µL acétone and 2 µL benzène	Efficacité importante sous irradiation uv et visible
TiO₂/SiO₂ nanocomposites	Benzène	lampe de mercure à haute pression 160 W	A batch réacteur	Injection 2 µL benzène	Avec Ti/Si = 30: 1, 92,3 % de conversion en 120 min, 6,8 fois

supérieur à P25					
Fe₂O₃-dopé TiO₂	Trichloréthylène (TCE)	irradiation UV et lumière visible	Réacteur annulaire	500 ppm TCE à 250 sccm et 50% RH	Conversion de 95 % de TCE
Métal de transition modifié TiO₂	Benzène	Vacuum ultraviolet (VUV)	Réacteur à écoulement à lit fixe	50 ppm benzène à 1 L.min ⁻¹ and 50% RH	Mn/TiO ₂ présente la meilleure conversion de 58%
Cu-dopé TiO₂	TCE	UV365 de 1,0 mW.cm ⁻²	Réacteur annulaire continue	500 ppm TCE à 200 mL.min ⁻¹	0,2 wt% Cu favorise la mobilité de TCE ainsi que de l'eau cependant, 0.5 wt% Cu bloque les sites actifs
V-dopé TiO₂/ polyuréthane poreux	Toluène	400–700 nm lumière visible	Réacteur continue	200 ppm toluène à 200 mL.min ⁻¹ et 50% RH	Elimination de 80 % du toluène
Sn²⁺-dopé TiO₂	Benzène	lumière visible >420 nm	Réacteur à lit fixe	200 ppm benzène à 20 mL.min ⁻¹	TS-40 (Ti/Sn = 40: 1) a offert 27 % de conversion du benzène
Pt/TiO₂	Cyclohexane	UV-365 à partir de LEDs (90 mW.cm ⁻²)	Photoréacteur à lit fluidifié	200 ppm cyclohexane, 10 vol% O ₂ et 320 ppm eau à 500 mL.min ⁻¹	100 % de conversion et le platine augmente la sélectivité du CO ₂
N-dopé et O-déficient TiO₂	Benzène	lumière visible (>400 nm)	Réacteur à lit fixe rectangulaire en quartz	94 ppmv benzène dans l'oxygène, 20 mL.min ⁻¹	Réaction de 5 hr a permis 72 % de conversion du benzène et un rendement de 190 ppmv de CO ₂
Fibre polyester sur un support non-métallique dopé TiO₂	Formaldéhyde	30 W lampe fluorescente 400–700 nm	Réacteur à écoulement à lit fixe	9 ppm HCHO à 1,0 L/min et 60% RH	Meilleur conversion de 38% à C-TiO ₂

2.2.1 Paramètres influençant la dégradation des COV par photocatalyse

Plusieurs études montrent que la vitesse de la réaction photocatalytique est régie par des paramètres physico-chimiques tels que l'humidité, la concentration des polluants, la température, l'intensité de l'irradiation UV, le temps de résidence, etc. [59-63]. La conception d'un dispositif de traitement d'air doit donc prendre en compte et optimiser l'ensemble de ces paramètres. Une brève discussion concernant les paramètres clés est présentée ci-dessous.

Paramètres liés à la morphologie :

- Formes cristallines de TiO₂

TiO₂ existe sous trois formes cristallines principales : rutile, anatase et brookite, présentant des propriétés physicochimiques distinctes. La phase rutile est thermodynamiquement la plus stable tandis que, l'anatase et le brookite se transforment en rutile au-delà de températures seuils. Cependant, la phase rutile est notablement moins active que la phase anatase qui est donc la phase majoritairement utilisée en photocatalyse [64]. La composition commerciale la plus efficace actuellement pour de nombreuses applications en dépollution est l'AEROXIDE TiO₂ P25 (80% anatase, 20% rutile) proposée par EVONIK [64].

- Surface spécifique de TiO₂

La taille nanométrique des particules de semi-conducteur augmente les sites actifs du fait de l'augmentation de la surface spécifique. Par conséquent, les performances de dégradation photocatalytique deviennent plus importantes. On parle donc d'un semi-conducteur nanométrique. Cependant, la fixation de TiO₂ sur un substrat est nécessaire dans les procédés de traitement de l'air, ce qui entraîne généralement une diminution de la surface accessible au gaz.

- Adsorption sur le photocatalyseur

L'adsorption du COV sur le photocatalyseur influence directement le taux de conversion du composé à traiter. L'étude de Hussain et al. [65] portant sur le traitement photocatalytique du toluène, de l'éthylène et du propylène montre que l'adsorption significativement meilleure de toluène au regard des deux autres hydrocarbures conduit à un traitement plus efficace de ce composé. L'adsorption est un paramètre clé qui détermine la possibilité ou non d'avoir un traitement photocatalytique selon que le COV présente une affinité vis à vis du photocatalyseur. Cependant, en présence d'un mélange de polluants, les COV primaires peuvent entrer en compétition d'adsorption. Dans ce cas la dégradation de certains COV peut être retardée [66]. De la même manière, la formation de sous-produits de dégradation en phase adsorbé pourrait inhiber l'efficacité de dégradation [67, 68].

Paramètres liés au procédé photocatalytique :

La Figure I- 3 illustre les effets de cinq paramètres clés dans la conception d'un dispositif de traitement de l'air sur le taux de dégradation des polluants.

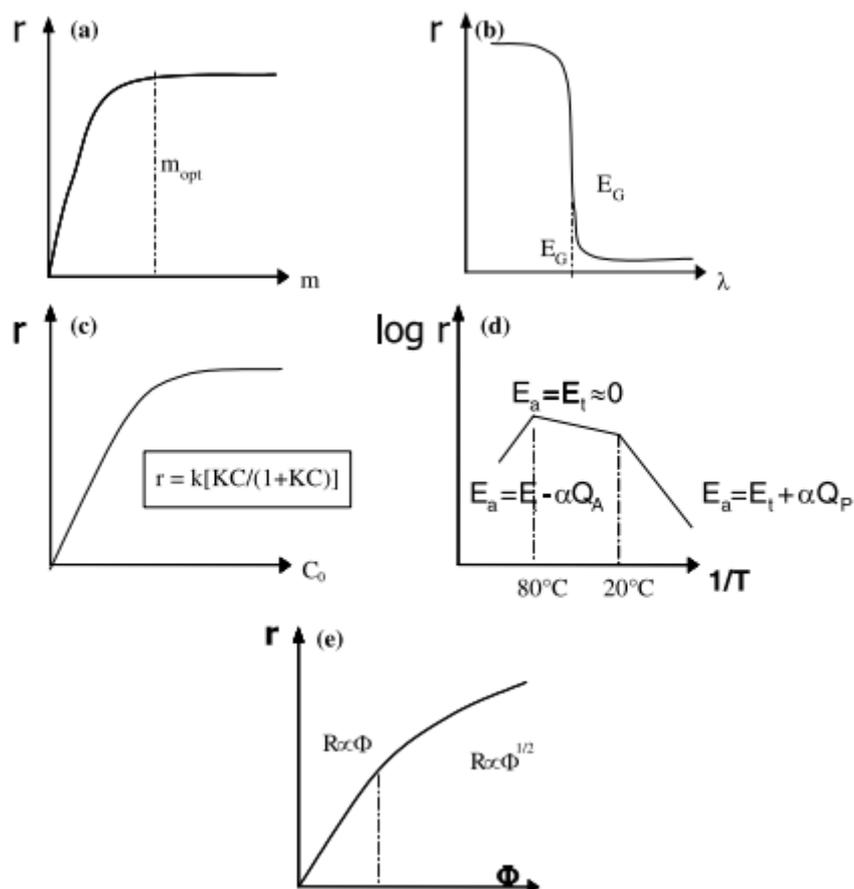


Figure I- 3 : Influence des principaux paramètres physicochimique sur la vitesse (r) de la réaction photocatalytique. (a) masse du catalyseur; (b) longueur d'onde ; (c) concentration initiale ; (d) température ; (e) intensité de l'irradiation.[69]

- Masse du catalyseur

La masse (m) de catalyseur présente un impact important sur la vitesse de la réaction photocatalytique. La vitesse de la réaction est proportionnelle à la masse du catalyseur (Figure I- 3 A). Plus la masse du catalyseur croît, plus le nombre de sites actifs augmente et par conséquent un taux de conversion supérieur. A partir d'une certaine masse limite la vitesse devient indépendante de la masse du catalyseur. Cette valeur limite dépend de la géométrie et des conditions opérationnelles du photoréacteur.

- Spectre d'absorption

L'excitation du catalyseur constitue l'étape d'initiation de la réaction de photocatalyse permettant la formation des paires e/h^+ . Elle présente donc un effet important sur la dégradation des COV. La variation de la vitesse de réaction en fonction de la longueur d'onde suit le spectre d'absorption UV-visible du matériau photocatalytique, avec un seuil correspondant à son énergie de bande interdite (E_g) (Figure I- 3 B). Ainsi, TiO_2 présentant une $E_g = 3,02$ eV, il peut être activé par des longueurs d'ondes incidentes inférieures à 410 nm, donc dans le domaine des ultraviolet [70].

- **Concentration initiale en COV**

La vitesse de réaction est proportionnelle au taux de recouvrement de la surface par le COV. Or d'après la modèle de Langmuir, la quantité de COV adsorbée est proportionnelle à la concentration en COV sur la gamme du ppb [71]. Ainsi, la concentration initiale en COV dans les conditions de l'air intérieur tend à induire des vitesses de réaction faibles puisque les niveaux en COV totaux sont de l'ordre de quelques dizaines de ppb.

- **Température**

La réaction photocatalyse se déroule à température ambiante et ne requière pas d'activation thermique. L'énergie d'activation des réactions d'oxydation photocatalytiques (E_a) est de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans l'intervalle de température entre 20 et 80 °C. A basse température ($<0^\circ\text{C}$), E_a augmente et tend à devenir égale à la chaleur de la désorption du produit de réaction (Figure I- 3 D). En revanche, à des températures élevées ($> 80^\circ\text{C}$) E_a diminue (Figure I- 3 D) limitant ainsi l'avancement de la réaction d'oxydation. Dans les conditions de l'air intérieur l'impact de la température sur le processus de photocatalyse est donc non significatif.

- **Intensité lumineuse**

L'activité du photocatalyseur dépend directement du flux photonique « Φ » atteignant la surface du catalyseur et de la capacité du matériau photocatalytique à convertir les photons reçus en excitons. La Figure I- 3 E montre que la vitesse de la réaction est proportionnelle au Φ pour des valeurs d'irradiance inférieures à $25 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; au-delà, la vitesse de la réaction devient proportionnelle à $\Phi^{1/2}$.

- **Humidité relative**

En air intérieur, les niveaux typiques d'humidité relative varient de 40 à 70%, ce qui correspond à des concentrations allant de 10 000 à 30 000 ppm pour les températures intérieures habituelles. Par rapport aux niveaux typiques des COV en air intérieur, soit environ 100 ppb, l'impact de l'humidité sur l'interaction des COV avec la surface du photocatalyseur est donc potentiellement marqué.

En l'absence de vapeur d'eau, la surface du TiO_2 est faiblement hydroxylée. Ainsi, la dégradation photocatalytique de certains COV tels que le toluène et le formaldéhyde est significativement retardée et la minéralisation complète en CO_2 est inhibée [54]. Cependant, un taux de recouvrement élevé de la surface du photocatalyseur par les molécules d'eau peut induire un effet inhibiteur sur l'adsorption des COV hydrophobes et par conséquent sur leur dégradation. Dans ces conditions, les molécules d'eau occupent les sites actifs de la surface du photocatalyseur [52] et rentre une compétition d'adsorption avec les COV [72, 73]. Au contraire, un taux de recouvrement élevé de la surface du photocatalyseur par les molécules d'eau peut favoriser l'interaction des composés les plus hydrophiles avec la surface [74].

2.2.2 Sous-produits issus du traitement photocatalytique de différents COV primaires

En théorie, la décomposition totale des COV par photocatalyse aboutit à la formation de CO_2 , de H_2O et des sels correspondant à l'oxydation des éventuels hétéroatomes, c'est à dire à la minéralisation

des COV. Toutefois, selon les conditions dans lesquelles se déroule la réaction, la minéralisation complète n'est pas nécessairement atteinte. En effet, si la masse de TiO_2 n'est pas suffisante et /ou le temps de résidence des polluants au contact du photocatalyseur est insuffisant pour que le processus de minéralisation soit complètement achevé, alors des sous-produits sont potentiellement formés. Ce phénomène peut générer une pollution secondaire éventuellement plus problématique que celle initialement présente selon la nature des sous-produits formés. Ainsi, la nécessité de caractériser les sous-produits formés a été motivée par le souci de qualifier l'innocuité des systèmes photocatalytiques pour l'élimination des COV. Des sous-produits observés lors de la réaction d'oxydation photocatalytique de COV modèles sélectionnés dans le cadre de ces travaux de thèse sont présentés dans le Tableau I- 9. Les critères de sélection de ces COV sont présentés dans le chapitre suivant. Le Tableau I- 9 montre que les sous-produits formés peuvent (i) être présent en phase gazeuse ou adsorbée, et (ii) appartenir à des familles chimiques très diverses : aldéhydes, cétones, acides, alcool. Ce tableau révèle également que la diversité et la nature des sous-produits dépend fortement du COV à traiter et que les COV oxygénés légers, notamment formaldéhyde, acétaldéhyde et acétone, sont les intermédiaires réactionnels les plus fréquemment détectés lors de dégradation des différents COV primaires.

Tableau I- 9 : sous-produits identifiés au cours du traitement de COV primaires

COV primaires	Intermédiaires réactionnels	Référence
Formaldéhyde	Acide formique	[75, 76]
Acétaldéhyde	Acide formique, acide acétique et formaldéhyde	[77, 78]
Acétone	Méthanol, acide acétique, acétaldéhyde, acétate d'éthyle, méthyléthylecétone, alcool isopropylique et acide formique	[79]
Benzène	Phénol, hydroquinone, 1,4-benzoquinone et acide formique	[80]
	Phénol, acide malonique, hydroquinone, acide benzoïque, et benzoquinone	[81, 82]
	Benzaldéhyde, alcool benzylique, acide benzoïque et benzène	[59, 80, 83]
Toluène	Benzène, phénol, benzaldéhyde, o-crésol, et m+p-crésol, acétone, butanone, méthylvinylcétone, formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine, propanal, pentanal, heptanal et 2-méthylfurane	[62]
	Cétones, aldéhydes et alcool	[84, 85]
Décane	Formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine, propanal, butanal, pentanal, Hexanal heptanal, octanal, acétone, 2-butanone, méthylvinylcétone, x-décانونes, ethanol, 1-propanol, Isopropanol, acétate méthyle, x-décènes	[63]
Isopropanol	Acétone	[86-88]
	Acétone, acide formique et acide acétique	[89]
Limonène	Formaldéhyde, acétaldéhyde, heptanal, methacrolein, 2,3-dihydrofurane, butanal, pentanal, acétone, méthylvinylcétone, 2-butanone, 2-pentanone, D-carvone L-carvone, carvomenthénal, acide acétique, acide pentanoïque, 1-butanol, ethanol, 2,4,4-triméthyl-1-pentène, et méthyl acétate	[90]

2.2.3 Systèmes photocatalytiques de purification de l'air

Jusqu'au début des années 2000, la plupart des études scientifiques portant sur l'oxydation photocatalytique des COV dans de but de la purification de l'air intérieur ont été réalisées dans des conditions expérimentales non conformes à la réalité de l'air intérieur en termes de concentration de

COV, de diversité des COV et d'humidité. Les concentrations initiales dans les systèmes photocatalytiques étudiés étaient de l'ordre de la dizaine, de la centaine voire ou du millier de ppm. Les auteurs estimaient pour la plupart que les performances observées sur la gamme du ppm étaient directement extrapolables à la gamme du ppb. Ce point restait néanmoins sujet à controverses compte tenu des écarts entre les conditions des tests et la réalité de l'air intérieur dont les conditions spécifiques peuvent considérablement impacter (i) le processus d'adsorption et (ii) la cinétique de réaction. C'est seulement à partir de 2003 que la dégradation photocatalytique de COV à des concentrations inférieures à la ppm est étudiée par Ao et al. [91]. Cette étude a été réalisée sur l'oxydation photocatalytique du benzène, du toluène, de l'éthylbenzène et du xylène avec des concentrations initiales de 200 ppb et en présence de NO afin de tenir compte de l'effet cocktail des polluants intérieurs. En 2007, la prise en compte de la diversité des COV dans l'air intérieur est abordée par Hodgson et al. [92]. L'étude a porté sur deux mélanges typiques de COV rencontrés dans les environnements intérieurs, l'un avec 10 COV représentatifs des produits ménagers, l'autre contenant 27 COV caractérisés par de fortes occurrences en air intérieur. Par ailleurs, grâce au développement de méthodes analytiques performantes et de réacteurs adaptés, Sleiman et al. [59] et surtout Debono et al. [62, 63] parviennent à renseigner plus en détails (i) les mécanismes réactionnels en photocatalyse à l'échelle de la ppb, (ii) la nature des intermédiaires réactionnels formés au cours du traitement sur cette gamme de concentration et (iii) l'influence de l'humidité relative sur la réaction photocatalytique dans des conditions proche de celles de l'air intérieur.

Actuellement la photocatalyse est la technologie la plus employée dans les épurateurs de l'air. Le rapport final de l'ADEME intitulé « Mise en place de protocoles de qualification des appareils d'épuration d'air » montre que plus de 95 % des systèmes autonomes de traitement de l'air comportent au moins une fonction photocatalytique [93]. Ceci montre que l'oxydation par photocatalyse est un procédé qui a connu une forte expansion pour le traitement de l'air intérieur.

Les dispositifs mobiles présentent l'avantage d'être indépendant des installations intégrées. Ils peuvent être placés pour traiter l'air des pièces dépourvues d'un système de conditionnement d'air ou de systèmes de ventilation. Ils présentent par ailleurs un coût raisonnable. Le Tableau I- 10 propose une liste des principales études réalisées sur des systèmes photocatalytiques portables de traitement de l'air. Comme le montre le Tableau I- 10, l'ensemble des trois études est réalisé dans des conditions visant à se rapprocher de conditions réalistes de l'air intérieur en termes (i) de niveaux de concentrations de COV, (ii) de volume d'enceinte test et (iii) de conditions environnementales (température et humidité). Cependant, ces études présentent certaines limitations:

- Dans l'étude de Chen et al. [94] , réalisée en 2005, le débit du système de traitement photocatalytique ($396 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$) n'est pas compatible avec le volume de la pièce test de 54 m^3 ainsi, les paramètres de confort réalistes attendus en air intérieur ne sont pas respectés.
- Dans l'étude de Gunshera et al. [95], réalisée en 2015, la même limitation concernant les débits de fonctionnement persiste. De plus, chacun des systèmes de traitement est testé vis-à-vis de mélange de COV différents ainsi, il est difficile de comparer les performances des systèmes testés entre eux.
- Dans l'étude safePHOTOCAT [96], réalisée en 2015, (i) l'étude de quatre systèmes est réalisée dans une enceinte de volume non réaliste et avec des systèmes dont le débit n'est pas compatible avec le volume de l'enceinte test ; (ii) l'étude des deux systèmes dans la

plateforme EVALIS est réalisée en mode fermé avec un taux de renouvellement ($0,02 \pm 0,01 \text{ hr}^{-1}$) non représentatif de la réalité de l'aérodynamique d'un espace intérieur et une difficulté de contrôle de la température est mise en évidence ($T = 21 \pm 5 \text{ °C}$). Enfin, l'étude des deux systèmes de traitement réalisée dans la plateforme BEF représente l'étude la plus réaliste disponible dans la littérature.

Le Tableau I- 10 révèle aussi que la photocatalyse employée dans les systèmes autonomes fait encore face à une problématique importante qui réside dans la génération des sous-produits impactant potentiellement la qualité de l'air intérieur.

Ces études mettent en avant l'intérêt (i) d'étudier les systèmes de traitements photocatalytiques ayant un débit de fonctionnement compatible avec le volume de l'enceinte test, (ii) de réaliser l'étude dans une enceinte de volume réaliste permettant un contrôle précis des conditions environnementales, (iii) d'étudier les systèmes vis-à-vis des mêmes matrices de polluants afin de permettre une comparaison fiables des performances, et (iv) d'évaluer les performances des systèmes face à différentes matrices qui peuvent-être rencontrées dans les environnement intérieurs.

Du fait que la photocatalyse apparait à priori comme une solution d'avenir, il était nécessaire d'élaborer des normes permettant d'évaluer les performances des dispositifs photocatalytiques. La norme XP B 44 013 [97] est la norme en vigueur en France depuis 2009. Cette norme est présentée dans le paragraphe suivant.

Tableau I- 10 : Liste des études réalisées sur des dispositifs de traitement de l'air

Nombres d'épurateur portable testés	Technologies	Conditions expérimentales	Débits des systèmes (m ³ .hr ⁻¹)	Performances de traitement	références
2	photocatalyse	V: 54 m ³	396	Effet négligeable sur COVT	[94]
	photocatalyse + ionisation	T = 23 °C, HR = 50 ± 5 % et τ = 5 hr ⁻¹ M : 16 COV (< ppm)	51		
2	photocatalyse	V: 24 m ³	50	Efficacité dépend de la nature et du COV à traiter	[95]
	photocatalyse	T = 23 ± 2°C, HR = 50 ± 5 % M : 1, 2, ou 3 COV (< ppb)	150		
2	photocatalyse	V: 48 m ³	360	Sous-produits majeurs formaldéhyde (≤ 50 ppb) acétone (≤ 80 ppb)	
	photocatalyse + adsorption sur charbon actif	T = 23 ± 2°C, HR = 50 ± 5 % et τ = 0,4 hr ⁻¹ M : 1, 3 ou 5 COV (< ppm)	200		
4	photocatalyse + adsorption Charbon actif + ionisation		230	Emissions de COV dont le formaldéhyde	
	photocatalyse		250	Abattement de COV < 20 %	
	photocatalyse + ionisation	V = 1,17 m ³ T = 22 °C, HR = 50 ± 5 % M : 4 COV (ppb)	420	Abattement de COV > 99 %	Emissions de COV dont le formaldéhyde
	photocatalyse + adsorption Charbon actif		160	Abattement de COV > 99 %	Abattement de COV 48 à 99 %
2	photocatalyse	Plateforme EVALIS 40 m ³ T = 21 ± 5 °C, HR = 50 ± 5 % et τ = 0,02 ± 0,01 hr ⁻¹	250	α-pinène et hexanal : 60-85% formaldéhyde : 0% acétone, production d'acétaldéhyde	[96, 98]
	photocatalyse + adsorption Charbon actif	3 ou 8 COV suite à une simulation de pollution (planches + plinthes et/ou détergent) (ppb)	160	cétone, hexanal, acétaldéhyde et α-pinène: 20-80 % formaldéhyde: 0 %	
2	photocatalyse	Plateforme BEF 35 m ³ T = 20 ± 1 °C, τ = 0,5 ± 0,1 hr ⁻¹	250	COV C > 5: 50- 85 % Production formaldéhyde et acétaldéhyde	
	photocatalyse + adsorption Charbon actif	13 COV suite à une simulation de pollution (panneaux OSB) (ppb)	160	acétone et COV > C5: 20-90 % acétaldéhyde : 10 % formaldéhyde : 0 %	

V : volume de la pièce expérimentale, T : température, HR : humidité relative, τ : taux de renouvellement, M : mélange de COV

2.2.4 Norme XP B 44 013

En décembre 2009, l'AFNOR a publié la norme XP B 44-013 [97], relative à la photocatalyse qui décrit « les méthodologies à mettre en œuvre, au niveau laboratoire en enceinte confinée, pour tester des prototypes ou des systèmes commerciaux d'épuration d'air ayant un débit maximal de $1000 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ dans le cadre de l'épuration de l'air intérieur par la photocatalyse ».

Cette norme propose d'évaluer les performances des systèmes photocatalytiques autonomes de traitement de l'air au sein d'une enceinte présentant un volume minimum de 1 m^3 . Les conditions des tests dans l'enceinte doivent être : $T = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ bar}$ et $\text{RH} = 50 \pm 5 \%$. Ces paramètres doivent être enregistrés au cours de l'essai. Après avoir déterminé les niveaux de blancs des COV présents dans l'enceinte et déterminé le taux de renouvellement d'air naturel de l'enceinte, la norme propose d'exposer chaque dispositif de traitement d'air à un mélange de quatre COV : acétone, acétaldéhyde, heptane et toluène. La concentration maximale des niveaux de blancs exprimée en COV totaux doit être inférieure à 50 ppb en début de test avant injection des COV. Les concentrations individuelles initiales de chaque COV injecté peuvent être de $250 \text{ ppb} \pm 10 \%$ si l'objectif du test est de rechercher les sous-produits potentiellement formés par le système photocatalytique, et de $1000 \text{ ppb} \pm 10 \%$ si l'objectif du test est de quantifier le CO_2 formé lors de l'oxydation photocatalytique des COV injectés.

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

- L'analyse des sous-produits organiques potentiellement formés à $t = 0 \text{ min}$, $t = 30 - 45 \text{ min}$ et $t = 120 - 135 \text{ min}$.
- Le suivi de la concentration en ozone dans l'enceinte au cours du test.
- Le suivi par olfactométrie dynamique de l'air de l'enceinte suivant la norme NF EN 13725.
- Le suivi de la concentration en CO_2 dans l'enceinte pour évaluer la minéralisation des COV.

Les résultats concernant la disparition des COV primaires injectés (acétone, acétaldéhyde, heptane et toluène) visent à permettre de calculer les CADR (Clean Air Delivery Rate) respectifs de chaque COV exprimés en $\text{m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$. Le CADR est défini suivant l'Equation I- 7, où V correspond au volume de l'enceinte (m^3), k_n au taux de décroissance naturel du COV dans l'enceinte (hr^{-1}) et k_e au taux de décroissance du COV en présence de l'épurateur activé (hr^{-1}).

Equation I- 7 : $CADR = V \cdot (k_e - k_n)$

3 Problématiques, objectifs et structure de la thèse

L'élaboration de la norme XP B 44 013 [97] est un premier cadre pour évaluer les performances d'un système de traitement photocatalytique. Si cette norme représente une première avancée, les conditions expérimentales qu'elle propose ne sont pas représentatives des environnements intérieurs en termes de volume d'enceinte de test, de matrice de polluants à traiter et ne précisant rien sur la durée de fonctionnement des systèmes. Des questions liées (i) aux performances et à

l'innocuité des systèmes dans une pièce de volume réaliste, (ii) au comportement du système à long terme notamment la dégradation des performances et (iii) à l'impact de la complexité des matrices gazeuse à traiter peuvent être posées. L'ambition de cette thèse est donc d'apporter des éléments de réponse à l'ensemble de ces questions et d'apporter des éléments de compréhension en termes de traitement d'air intérieur par photocatalyse.

Ce travail de thèse, cofinancée par l'IMT Lille Douai (Département SAGE) et l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), s'inscrit dans le cadre du projet ADEME Cortéa 'ETAPE' « *Evaluation de l'innocuité des systèmes de traitement de l'air intérieur par photocatalyse* ». Ce projet vise à évaluer les performances et l'innocuité des systèmes de traitement d'air par photocatalyse. L'évaluation des performances est effectuée à travers deux approches complémentaires :

- *Evaluation procédé* : les systèmes ont été évalués (i) suivant les paramètres de fonctionnement proposés par le fabricant ; (ii) en faisant varier les paramètres du procédé de traitement (débit d'air, irradiation, mise en œuvre du média,...). Cette approche permet de définir les paramètres de fonctionnement optimaux et proposer une optimisation des critères de performances liés au procédé. Cette étude a été prise en charge par le département DSEE de l'IMT Atlantique.
- *Evaluation physico-chimique* : les systèmes sont évalués en termes (i) d'abattement des COV et de formation de sous-produits organiques gazeux ou particulaire. Cette approche permet d'évaluer des critères de performances proches des conditions réelles. Cette étude, sur laquelle porte ce sujet de thèse, est réalisée au sein du département SAGE de l'IMT Lille Douai.

L'objectif principal de cette thèse est d'évaluer les performances et l'innocuité de systèmes commerciaux de traitement d'air présentant une fonction photocatalytique dans des situations de fonctionnement types, proches des conditions réelles d'utilisation ; c'est-à-dire, prenant en compte d'une part la diversité des espèces présentes dans l'air intérieur et d'autre part les faibles concentrations de COV. Pour atteindre cet objectif plusieurs sous-objectifs ont été définis :

1^{er} sous-objectif : Développement et validation d'une pièce expérimentale de grand volume

Une pièce expérimentale novatrice de grand volume, nommée IRINA, permettant de reproduire en laboratoire les conditions de l'air intérieur est développée et validée dans le but de caractériser les performances et l'innocuité des systèmes de traitement d'air dans un espace dont le volume correspond à celui d'une pièce réelle. Le développement et la validation de la pièce expérimentale sont décrits dans le deuxième chapitre de ce manuscrit.

2^{ème} sous-objectif : Evaluer les performances des systèmes de traitement face à des matrices spécifiques de l'air intérieur.

Il s'agit de proposer une caractérisation des performances des systèmes de traitement d'air dans des conditions réelles de mise en œuvre correspondant à cinq matrices gazeuses caractéristiques de divers environnements intérieurs. Les performances des systèmes sont caractérisées en termes (i) d'élimination des COV primaires, (ii) de formation d'intermédiaires réactionnels et de sous-produits gazeux et (iii) de formation de sous-produits particuliers, au cours des traitements

photocatalytiques des diverses matrices gazeuses. Cet objectif décliné en plusieurs étapes constitue le cœur du troisième chapitre.

3^{ème} sous-objectif : Caractériser les performances des systèmes de traitement face à un événement de pollution ponctuel et réel lié à l'activité des occupants.

Cette partie du travail de thèse présentée dans le quatrième chapitre permet d'étudier le comportement de systèmes de traitement vis-à-vis d'un événement réel et transitoire de pollution qui peut avoir lieu dans les environnements intérieurs réels : l'activité de ménage. Cette approche nécessite au préalable la caractérisation de la dynamique d'émission des COV émis par l'activité de ménage.

4^{ème} sous-objectif : Caractériser les performances des systèmes de traitement face à une source de pollution continue.

Outre les sources de pollution ponctuelles, l'air intérieur se caractérise par un niveau continu de pollution de fond. Les comportements des systèmes de traitement d'air sont donc étudiés face à une source continue de COV : les matériaux de construction à base bois. Cette approche nécessite dans un premier temps la caractérisation des COV émis par les matériaux et de leurs dynamiques temporelles. Dans un second temps, le suivi du traitement des émissions par les systèmes ainsi que la formation éventuelle de sous-produits permet de caractériser la réponse des dispositifs de traitement. Les résultats issus de cette approche sont décrits dans le cinquième chapitre.

Références du chapitre I

- [1] Sundell, J., *On the history of indoor air quality and health*. Indoor Air, 2004. **14**(s7): p. 51-58.
- [2] Bateman, E.D., et al., *Global strategy for asthma management and prevention: GINA executive summary*. European Respiratory Journal, 2008. **31**(1): p. 143-178.
- [3] Anses/ABM/CSTB, *Étude exploratoire du coût socio-économique des polluants de l'air intérieur*, N. 2011-CRD-11, Editor 2014.
- [4] Oberdörster, G., *Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles*. International archives of occupational and environmental health, 2000. **74**(1): p. 1-8.
- [5] Roos, F., et al., *Prévention des risques liés à l'amiante*. EMC-Toxicologie-Pathologie, 2004. **1**(4): p. 141-160.
- [6] Bardana, E.J., *Indoor pollution and its impact on respiratory health*. Annals of Allergy, Asthma & Immunology, 2001. **87**(6): p. 33-40.
- [7] Husman, T., *Health effects of indoor-air microorganisms*. Scandinavian journal of work, environment & health, 1996: p. 5-13.
- [8] Koskinen, O., et al., *The relationship between moisture or mould observations in houses and the state of health of their occupants*. European Respiratory Journal, 1999. **14**(6): p. 1363-1367.
- [9] INPES, *MONOXYDE DE CARBONE UN GAZ INVISIBLE, INODORE MAIS MORTEL*. Dossier de presse, Novembre 2005: p. 4.
- [10] INERIS, *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques "OXYDES D'AZOTE NOx"*. DRC-11-117259-10320A, septembre 2011. **Version N°2**: p. 5-6.
- [11] Allen, R., et al., *Characterization of potential indoor sources of ozone*. The American Industrial Hygiene Association Journal, 1978. **39**(6): p. 466-471.
- [12] Weschler, C.J., *Ozone's impact on public health: contributions from indoor exposures to ozone and products of ozone-initiated chemistry*. Environmental Health Perspectives, 2006. **114**(10): p. 1489.
- [13] Steinemann, A., *Volatile emissions from common consumer products*. Air Quality, Atmosphere & Health, 2015. **8**(3): p. 273-281.
- [14] Kirchner, S., et al., *Campagne Nationale Logements : Etat de la Qualité de l'Air dans les Logements Français, Rapport Final de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI)*, 2007.
- [15] INRS, *Les hydrocarbures aromatiques*. fiche solvants, 2004(paris p. 6).
- [16] INRS, *Les hydrocarbures hallogénés*. Fiche solvant, 2004(Paris p. 8): p. 2004.
- [17] 2004-42/CE, *directive n°2004-42/CE relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules, et modifiant la directive n° 1999/13/CE*. 2004.
- [18] Jantunen, M., et al., *Air pollution exposure in European cities: The'EXPOLIS'study*. Newsletter. WHO Collaborating Centre for Air Quality Management and Air Pollution Control. No 20, December 1997: 10-14, 1998.
- [19] Geiss, O., et al., *The AIRMEX study - VOC measurements in public buildings and schools/kindergartens in eleven European cities: Statistical analysis of the data*. Atmospheric Environment, 2011. **45**(22): p. 3676-3684.
- [20] Campagnolo, D., et al., *VOCs and aldehydes source identification in European office buildings - The OFFICAIR study*. Building and Environment, 2017. **115**: p. 18-24.
- [21] Zmirou, D., et al., *Five epidemiological studies on transport and asthma: objectives, design and descriptive results*. Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology, 2002. **12**(3): p. 186.

- [22] Schadkowski, C., et al. *Les «Sentinelles de l'air»*. in *Étude de l'exposition individuelle aux NOx, CO et BTEX dans les agglomérations de Lille et de Dunkerque, Bilan de deux campagnes de mesures*. 2003.
- [23] Michelot, N., et al. *Monitoring indoor air quality in French schools and day-care centres. Results from the first phase of a pilot survey*. in *Healthy Buildings 2012, 10th International Conference*. 2012.
- [24] OQAI. *Campagne nationale dans les écoles*. 2015b.; Available from: <http://www.oqai.fr/ObsAirInt.aspx?idarchitecture=383> (accessed 4.7.16).
- [25] OQAI. *Campagne nationale dans les immeubles de bureaux*. 2015a.; Available from: <http://www.oqai.fr/ObsAirInt.aspx?idarchitecture=160> (accessed 4.7.16).
- [26] PNSE1. *Franchir une nouvelle étape dans la prévention des risques sanitaires liés à l'environnement*. 2004-2008; Available from: <http://www.eaufrance.fr/IMG/pdf/PNSE1.pdf>.
- [27] Lafon, L., et al., *Deuxième plan national santé-environnement : 2009-2013*. Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement, 2009. **70**(6): p. 655-665.
- [28] *Loi de Grenelle 2, loi n 2010-788 du 12 juillet 2010, Engagement national pour l'environnement*.
- [29] *Décret n° 2011-321 du 23 mars 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils* Available from: <https://www.legifrance.gouv.fr/eli/decret/2011/3/23/DEVL1101903D/jo>.
- [30] *Décret n° 2011-1727 du 02/12/11 relatif aux valeurs-guides pour l'air intérieur pour le formaldéhyde et le benzène*. Journal Officiel n°280 4 dec. 2011
- [31] *Décret n° 2011-1728 du 2 décembre 2011 relatif à la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public*. Available from: <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000024909128&categorieLien=id>.
- [32] *Décret n° 2012-14 du 5 janvier 2012 relatif à l'évaluation des moyens d'aération et à la mesure des polluants effectuées au titre de la surveillance de la qualité de l'air intérieur de certains établissements recevant du public* Available from: <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000025105291&categorieLien=id>.
- [33] *Décret n° 2015-1000 du 17 août 2015 relatif aux modalités de surveillance de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public* Available from: <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000031052712&categorieLien=id>.
- [34] Karr, G., et al., *Aide au choix des substances prioritaires du futur Plan national santé environnement (PNSE3): élaboration et mise en œuvre d'un indicateur de risque collectif*. Environnement, Risques & Santé, 2014. **13**(3): p. 232-243.
- [35] OQAI. *Classification des polluants pour les logements*. 2002; Available from: <http://www.oqai.fr/ObsAirInt.aspx?idarchitecture=182>
- [36] Kotzias, D., et al., *The INDEX project: critical appraisal of the setting and implementation of indoor exposure limits in the EU*. 2005.
- [37] INERIS. *Hiérarchisation des substances : Identification des listes existantes de substances prioritaires* 2009; Available from: <http://www.ineris.fr/centredoc/rapport-drc-09-104007-10463a-1352824865.pdf>.
- [38] *WHO guidelines, for indoor air quality: selected pollutants*. Available from: http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0009/128169/e94535.pdf?ua=1.
- [39] Koistinen, K., et al., *The INDEX project: executive summary of a European Union project on indoor air pollutants*. Allergy, 2008. **63**(7): p. 810-819.
- [40] ANSES. *Valeurs Guides de qualité d'Air Intérieur (VGAi)*. Available from: <https://www.anses.fr/fr/content/valeurs-guides-de-qualit%C3%A9-d%E2%80%99air-int%C3%A9rieur-vgai>.

- [41] Guo, H., et al., *The development of low volatile organic compound emission house—a case study*. Building and Environment, 2003. **38**(12): p. 1413-1422.
- [42] *Etiquetage environnemental de l'émission en air intérieur des matériaux de construction*. Available from: <http://www.developpement-durable.gouv.fr>
- [43] Orme, M., *Estimates of the energy impact of ventilation and associated financial expenditures*. Energy and Buildings, 2001. **33**(3): p. 199-205.
- [44] ASHRAE, *Fundamentals Handbook*. American Society of Heating, Refrigerating and Air Conditioning Engineers, Atlanta, 2001. **111**.
- [45] Projet vert. Available from: <http://www.projetvert.fr/debat-rt-2012/>.
- [46] Haghghat, F., et al., *Evaluation of various activated carbons for air cleaning—Towards design of immune and sustainable buildings*. Atmospheric Environment, 2008. **42**(35): p. 8176-8184.
- [47] Ataka, Y., et al., *Study of effect of adsorptive building material on formaldehyde concentrations: development of measuring methods and modeling of adsorption phenomena*. Indoor Air, 2004. **14**(s8): p. 51-64.
- [48] Gunschera, J., et al., *Impact of building materials on indoor formaldehyde levels: Effect of ceiling tiles, mineral fiber insulation and gypsum board*. Building and Environment, 2013. **64**: p. 138-145.
- [49] Xu, J., et al., *Determination of partition and diffusion coefficients of formaldehyde in selected building materials and impact of relative humidity*. Journal of the Air & Waste Management Association, 2012. **62**(6): p. 671-679.
- [50] Kim, S., *Incombustibility, physico-mechanical properties and TVOC emission behavior of the gypsum—rice husk boards for wall and ceiling materials for construction*. Industrial crops and products, 2009. **29**(2): p. 381-387.
- [51] Seo, J., et al., *Performance test for evaluating the reduction of VOCs in rooms and evaluating the lifetime of sorptive building materials*. Building and Environment, 2009. **44**(1): p. 207-215.
- [52] Zhao, J., et al., *Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review*. Building and Environment, 2003. **38**(5): p. 645-654.
- [53] Boyjoo, Y., et al., *A review on photocatalysis for air treatment: From catalyst development to reactor design*. Chemical Engineering Journal, 2017. **310**: p. 537-559.
- [54] Wang, S., et al., *Volatile organic compounds in indoor environment and photocatalytic oxidation: State of the art*. Environment International, 2007. **33**(5): p. 694-705.
- [55] Carp, O., et al., *Photoinduced reactivity of titanium dioxide*. Progress in Solid State Chemistry, 2004. **32**(1-2): p. 33-177.
- [56] Yu, B.F., et al., *Review of research on air-conditioning systems and indoor air quality control for human health*. International Journal of Refrigeration, 2009. **32**(1): p. 3-20.
- [57] Mills, A., et al., *An overview of semiconductor photocatalysis*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1997. **108**(1): p. 1-35.
- [58] Herrmann, J.M., *Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill)*. Topics in Catalysis, 2005. **34**(1-4): p. 49-65.
- [59] Sleiman, M., et al., *Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **86**(3-4): p. 159-165.
- [60] Augugliaro, V., et al., *Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO₂ catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation*. Applied Catalysis B: Environmental, 1999. **20**(1): p. 15-27.
- [61] Pengyi, Z., et al., *A comparative study on decomposition of gaseous toluene by O₃/UV, TiO₂/UV and O₃/TiO₂/UV*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003. **156**(1): p. 189-194.
- [62] Debono, O., et al., *Toluene photocatalytic oxidation at ppbv levels: Kinetic investigation and carbon balance determination*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **106**(3-4): p. 600-608.

- [63] Debono, O., et al., *Gas phase photocatalytic oxidation of decane at ppb levels: Removal kinetics, reaction intermediates and carbon mass balance*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2013. **258**(0): p. 17-29.
- [64] Guillard, C., et al., *La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants*. Techniques de l'ingénieur Catalyse et procédés catalytiques, 2011. **base documentaire : TIB325DUO**(ref. article : j1270).
- [65] Hussain, M., et al., *Photocatalytic abatement of VOCs by novel optimized TiO₂ nanoparticles*. Chemical Engineering Journal, 2011. **166**(1): p. 138-149.
- [66] Debono, O., et al., *VOC ternary mixture effect on ppb level photocatalytic oxidation: Removal kinetic, reaction intermediates and mineralization*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **218**: p. 359-369.
- [67] Ao, C.H., et al., *Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO₂: effects on the presences of NO, SO₂ and VOCs*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **54**(1): p. 41-50.
- [68] Ao CH, et al., *Inhibition effect of SO₂ on NO_x and VOCs during photodegradation of synchronous indoor air pollutants at parts per billion (ppb) level by TiO₂*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004. **49**: p. 187-93.
- [69] Herrmann, J.M., *Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems*. Catalysis Today, 1995. **24**(1-2): p. 157-164.
- [70] Formenti, M., et al., *Preparation in a hydrogen-oxygen flame of ultrafine metal oxide particles. Oxidative properties toward hydrocarbons in the presence of ultraviolet radiation*. Journal of Colloid and Interface Science, 1972. **39**(1): p. 79-89.
- [71] Rizk, M., *Developpement, validation et mise en oeuvre sur le terrain d'une méthode de caractérisation in-situ des processus de sorption des composés organiques volatils par les matériaux de construction*, in *Thèse de doctorat 2015*, Université Lille 1.
- [72] Cao, L., et al., *Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO₂ catalysts: studies of deactivation and regeneration*. Journal of Catalysis, 2000. **196**(2): p. 253-261.
- [73] Shang, J., et al., *Photocatalytic oxidation of heptane in the gas-phase over TiO₂*. Chemosphere, 2002. **46**(1): p. 93-99.
- [74] Obee, T.N., et al., *TiO₂ photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1, 3-butadiene*. Environmental Science & Technology, 1995. **29**(5): p. 1223-1231.
- [75] Shiraishi, F., et al., *Decomposition of gaseous formaldehyde in a photocatalytic reactor with a parallel array of light sources: 2. Reactor performance*. Chemical Engineering Journal, 2005. **114**(1-3): p. 145-151.
- [76] Yang, J., et al., *A study of the photocatalytic oxidation of formaldehyde on Pt/Fe₂O₃/TiO₂*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2000. **137**(2-3): p. 197-202.
- [77] Muggli, D.S., et al., *Mechanism of the Photocatalytic Oxidation of Ethanol on TiO₂*. Journal of Catalysis, 1998. **173**(2): p. 470-483.
- [78] Sauer, M.L., et al., *Photocatalyzed Oxidation of Ethanol and Acetaldehyde in Humidified Air*. Journal of Catalysis, 1996. **158**(2): p. 570-582.
- [79] Vincent, G., et al., *Abatement of volatile organic compounds using an annular photocatalytic reactor: Study of gaseous acetone*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2008. **197**(2-3): p. 177-189.
- [80] d'Hennezel, O., et al., *Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCL pretreated TiO₂: by-products and mechanisms*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1998. **118**(3): p. 197-204.
- [81] J., W.A., et al., *Heterogeneous Photocatalysis for Control of Volatile Organic Compounds in Indoor Air*. Journal of the Air & Waste Management Association, 1996. **46**(9): p. 891-898.
- [82] Raupp, G.B., et al., *Photocatalytic oxidation of oxygenated air toxics*. Applied Surface Science, 1993. **72**(4): p. 321-327.
- [83] Mo, J., et al., *Determination and risk assessment of by-products resulting from photocatalytic oxidation of toluene*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. **89**(3-4): p. 570-576.

- [84] Balcerski, W., et al., *Gas-Phase Photodegradation of Decane and Methanol on : Dynamic Surface Chemistry Characterized by Diffuse Reflectance FTIR*. International Journal of Photoenergy, 2008. **2008**: p. 9.
- [85] Nakamura, R., et al., *Oxygen Species Active for Photooxidation of n-Decane over TiO₂ Surfaces*. The Journal of Physical Chemistry B, 2002. **106**(23): p. 5893-5896.
- [86] Bickley, R.I., et al., *Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces: II. Photocatalytic oxidation of isopropanol*. Journal of Catalysis, 1973. **31**(3): p. 398-407.
- [87] Ohko, Y., et al., *Kinetic Analysis of the Photocatalytic Degradation of Gas-Phase 2-Propanol under Mass Transport-Limited Conditions with a TiO₂ Film Photocatalyst*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(10): p. 1724-1729.
- [88] Xu, W., et al., *Effect of Irradiation Sources and Oxygen Concentration on the Photocatalytic Oxidation of 2-Propanol and Acetone Studied by in Situ FTIR*. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(19): p. 4537-4544.
- [89] Larson, S.A., et al., *Transient Studies of 2-Propanol Photocatalytic Oxidation on Titania*. Journal of Catalysis, 1995. **157**(2): p. 611-625.
- [90] Ourrad, H., et al., *Limonene photocatalytic oxidation at ppb levels: Assessment of gas phase reaction intermediates and secondary organic aerosol heterogeneous formation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **168–169**(0): p. 183-194.
- [91] Ao, C.H., et al., *Photodegradation of volatile organic compounds (VOCs) and NO for indoor air purification using TiO₂: promotion versus inhibition effect of NO*. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. **42**(2): p. 119-129.
- [92] Hodgson, A.T., et al., *Performance of ultraviolet photocatalytic oxidation for indoor air cleaning applications*. Indoor Air, 2007. **17**(4): p. 305-316.
- [93] RIBOT, B., et al., *RAPPORT FINAL: Mise en place de protocoles de qualification des appareils d'épuration d'air*, 2006.
- [94] Chen, W., et al., *Performance of air cleaners for removing multiple volatile organic compounds in indoor air*. ASHRAE transactions, 2005. **111**(1): p. 1101-1114.
- [95] Gunschera, J., et al., *Portable photocatalytic air cleaners: efficiencies and by-product generation*. Environmental Science and Pollution Research, 2015: p. 1-12.
- [96] ADEME, *TRAITEMENT DE L'AIR INTERIEUR PAR PHOTOCATALYSE: Performance et innocuité de systèmes et matériaux photocatalytiques commerciaux (projet safePHOTOCAT)*. 2015.
- [97] AFNOR, *Norme XP B 44-013 Méthode d'essais et d'analyse pour la mesure d'efficacité de systèmes photocatalytiques pour l'élimination des composés organiques volatils (COV) / odeurs dans l'air intérieur en recirculation*. 2009.
- [98] Costarramone, N., et al., *Photocatalytic air purifiers for indoor air: European standard and pilot room experiments*. Environmental Science and Pollution Research, 2017. **24**(14): p. 12538-12546.

Listes des figures du chapitre I

Figure I- 1 : Etiquetage environnemental de l'émission en air intérieur des matériaux de construction [42]	18
Figure I- 2 : Représentation schématique des processus chimiques et physiques prenant place lorsqu'un semi-conducteur est activé par une radiation appropriée : (a) génération de paires électrons/trous, (b) oxydation d'un donneur d'électrons, (c) réduction d'un accepteur d'électrons, (d) recombinaison de paires électron-trous à la surface et (e) recombinaison des paires dans le volume [57]	20
Figure I- 3 : Influence des principaux paramètres physicochimique sur la vitesse (r) de la réaction photocatalytique. (a) masse du catalyseur; (b) longueur d'onde ; (c) concentration initiale ; (d) température ; (e) intensité de l'irradiation.[69].....	26

Liste des tableaux du chapitre I

Tableau I- 1 : Etudes sur la qualité de l'air intérieur à l'échelle européenne	11
Tableau I- 2 : Etudes sur la qualité de l'air intérieur à l'échelle nationale	11
Tableau I- 3 : Concentrations en COV ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) mesurées dans les logements en France [14] et durant la campagne AIRMEX en europe [19].....	12
Tableau I- 4 : Décrets relatifs à l'amélioration de la QAI en France.....	14
Tableau I- 5 : Hiérarchisation des polluants « hautement prioritaires » de l'air intérieur selon l'OQAI [35], le projet INDEX [36] et l'AFSSET [37].	15
Tableau I- 6 : Valeur guide des COV en air intérieur	16
Tableau I- 7 : Liste des 10 COV contrôlés et niveaux de concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) associés aux 4 classes d'émission selon la loi Grenelle 2 [28].	18
Tableau I- 8 : Dégradation photocatalytique des COV sur des photocatalyseurs à base de TiO_2 [53]..	23
Tableau I- 9 : sous-produits identifiés au cours du traitement de COV primaires.....	28
Tableau I- 10 : Liste des études réalisées sur des dispositifs de traitement de l'air	31

Chapitre II
Matériels, méthodes et développements
expérimentaux

Sommaire du chapitre II

1	Recensement et sélection des dispositifs de traitement d'air	47
1.1	Recensement des systèmes de traitement d'air disponibles sur le marché français en 2013	47
1.2	Définition des critères de sélection des systèmes de traitement	52
1.3	Tests des systèmes de traitement retenus suivant la norme XP B 44 013	53
1.3.1	Résultats des tests du Système-1 suivant la norme XP B 44 013	53
1.3.2	Résultats des tests du Système-2 suivant la norme XP B 44 013	54
1.3.3	Résultats des tests du Système-3 suivant la norme XP B 44 013	55
1.3.4	Résultats des tests du Système-4 suivant la norme XP B 44 013	55
1.4	Bilan des essais suivant la norme: sélection des deux systèmes de traitement	56
1.5	Caractéristiques techniques des deux dispositifs de traitement sélectionnés	58
2	Définition des matrices gazeuses spécifiques	59
2.1	Matrice gazeuse (1) : air intérieur « standard »	60
2.2	Matrice gazeuse (2) : air intérieur « zone urbaine »	60
2.3	Matrice gazeuse (3) : air intérieur « air hospitalier »	61
2.4	Matrice gazeuse (4) : air intérieur « bâtiment bois »	61
2.5	Matrice gazeuse (5) : air intérieur « produits ménagers »	62
3	Pièce expérimentale « IRINA » et instrumentation associée	63
3.1	Introduction	64
3.2	Review of experimental chambers developed in laboratories and devoted to indoor air studies	65
3.2.1	Overview of chamber volumes	65
3.2.2	Overview of chamber coating materials	65
3.2.3	Overview of chamber operating conditions	66
3.2.4	Overview of temperature controls	67
3.2.5	Overview of pollutants generation	68
3.2.6	Current requirements for indoor air experimental chambers	68
3.3	Experimental	69
3.3.1	Experimental room IRINA: general description	69
3.3.2	VOC generation system	69
3.3.3	Gas phase analyses	70
3.3.4	Particle phase analysis	72
3.4	Results and discussions	72

3.4.1	Air renewal rate of IRINA and operating mode.....	72
3.4.2	Control of room temperature and relative humidity.....	74
3.4.3	Emission rates of sources in IRINA	75
3.4.4	Background levels of gaseous species in the experimental room.....	76
3.4.5	Background levels of particles in the experimental room	78
3.4.6	VOC generation in the room	79
3.4.7	Modelling VOC natural decay in IRINA.....	83
3.5	Points de validation complémentaires de la pièce IRINA.....	85
4	Protocole expérimental.....	87
5	Bilan du Chapitre II.....	87
	Références du chapitre II	89
	Liste des figures du chapitre II.....	92
	Liste des tableaux du chapitre II.....	93

Les systèmes autonomes présentant une fonction photocatalytique et conçus pour le traitement des COV en air intérieur ont conquis un marché important en France. La norme en vigueur pour tester les performances de ces systèmes propose des conditions expérimentales éloignées des conditions réelles de mise en œuvre du point de vue (i) du volume de l'enceinte de test et (ii) de la diversité des COV modèles considérés. Ainsi, l'étude des performances des systèmes de traitement dans une pièce expérimentale de volume réaliste et face à différents mélanges de COV qui pourront être rencontrés en air intérieur s'avère crucial pour proposer une évaluation pertinente des performances de systèmes de traitement et déterminer leur influence réelle sur la qualité de l'air intérieur.

Ce chapitre a pour objectif de décrire (i) la démarche suivie pour sélectionner les deux dispositifs commerciaux de traitement de l'air intérieur ainsi que leurs spécifications techniques ; (ii) la composition des différentes matrices synthétique sélectionnées pour leur représentativité de différents environnements intérieurs; et (iii) le développement et les validations d'une nouvelle pièce expérimentale de grand volume.

1 Recensement et sélection des dispositifs de traitement d'air

Dans le cadre du projet ETAPE, un état des lieux des différents types de systèmes de traitement disponibles sur le marché français a été réalisé. L'objectif est de retenir quatre systèmes représentatifs du marché pour les soumettre aux tests préconisés par la norme XP B 44 013 [1]. A l'issue de ces tests, seuls deux systèmes commerciaux sont sélectionnés et étudiés dans le cadre de cette thèse.

1.1 Recensement des systèmes de traitement d'air disponibles sur le marché français en 2013

Le recensement des systèmes de traitement photocatalytiques autonomes disponibles sur le marché français est synthétisé dans le Tableau II- 1. Il a été principalement réalisé à partir d'informations commerciales disponibles sur les sites internet des différents constructeurs. Ce recensement a permis d'identifier 20 systèmes commercialisés et/ou produits par 11 sociétés différentes. Certaines sociétés commercialisent jusqu'à 5 modèles différents. Au cours du recensement, cinq paramètres ont été identifiés pour caractériser les systèmes répertoriés dans le Tableau II- 1: la géométrie du dispositif, la nature du système d'irradiation, le type de média photocatalytique, la présence ou non de technologie de traitement d'air associée différente de la photocatalyse, le prix. Lorsque ces informations n'ont pas été trouvées, le symbole « Ø » est indiqué dans la case correspondante.

Tableau II- 1 : Synthèse des caractéristiques des épurateurs d'air photocatalytiques présents sur le marché en 2013

Nom épurateur	Fabricant	Géo-métrie	UV	Débits	Média	Technologie associée	Commentaires	Prix
R75 	UVGERMI	Cylindre	UVC	< 100 m ³ .hr ⁻¹	Quartzel (Saint-Gobain)	non	Entreprise située à Corrèze (19)	1600€
TAKKAIR 50 	AIR SUR	Cylindre	UVC	20 à 60 m ³ .hr ⁻¹	Quartzel (Saint-Gobain)	Filtration particules fines	Production arrêtée. Déjà certifié / TERA	∅
TAKKAIR 100	AIR SUR	Cylindre	UVC	160 m ³ .hr ⁻¹	Quartzel (Saint-Gobain)	Filtration particules fines + filtre charbon actif HEPA	Production arrêtée. Déjà certifié / TERA	∅
TAKKAIR SGQ 	AIR SUR	Cylindre	UVC	300 m ³ .hr ⁻¹	Quartzel (Saint-Gobain)	Filtration particulaire + filtration oxydative	Technologie couplée → problème	∅
AELORVE-XP01	AELORVE	Cylindre	UVC	100 m ³ .hr ⁻¹	Gel à base de TiO ₂	Le constructeur insiste sur la présence d'UVC	Gel : adaptation possible dans le pilote ? Déjà testé/norme	∅
DPA MONO 	BIOWIND	∅	UVA	150 m ³ .hr ⁻¹	∅	Filtration particulaire G4	Produit préconisé dans le traitement d'air de véhicule (ambulance,...)	∅
UMDA B250 	BIOWIND	Cylindre	UVA/UVC	250 m ³ .hr ⁻¹ ou 500 m ³ .hr ⁻¹	∅	Filtration particulaire G4 et F7	Débits trop élevés	∅

MC707								
	DAIKIN	Plan		De 60 à 420 m ³ .hr ⁻¹	∅	Filtres, plasma, génération « d'ions négatifs »	Trop de technologies couplées dans le système.	∅
Photopure P100								
	ALCION	Cylindre	UVA	20 m ³ .hr ⁻¹	∅	non	Boutique en ligne non opérationnelle sur site Alcion. Cartouche photocat. disponible au détail.	275 €
Photoclean P200								
	ALCION	Cylindre	UVA	50 m ³ .hr ⁻¹	∅	non	Système intéressant car très proche du Takair 500 d'AirSur → comparaison ?	550 €
Photoclean P800								
	ALCION	Plan ?	UVA	300 à 400 m ³ .hr ⁻¹	∅	non	Débits trop élevés	∅
Corkage								
	ALCION	Plan ?	UVA	500 m ³ .hr ⁻¹	∅	non	Débits trop élevés	∅
Photoclean P1000								
	ALCION	Cylindre ?	UVA	500 m ³ .hr ⁻¹	∅	non	Débits trop élevés	∅
Biolyair Dual Pass								
	BIOLYSAIR	Cylindre	UVC	70 à 200 m ³ .hr ⁻¹	Quartzel (Saint-Gobain)	Filtre primaire anti- poussière. UVC	Usage recommandé air intérieur, pas en industrie. Pièce de 50 à 200 m ³ . Testé par le Certech.	1064 €

	SUNA Environ ^t	Plan ?	UVC ?	10-60 m ³ .hr ⁻¹	∅	UVC ?	Testé par Intertek. Suna semble revendre du matériel AirSur.	∅
HEGOA 	ANEMO air treatment	∅	UVC	De 50 à 100 m ³ .hr ⁻¹	∅	Filtration particulaire UVC	Labellisé GreenTech	∅
AERIS 	ANEMO air treatment	∅	UVC	100-200 m ³ .hr ⁻¹	∅	Filtration particulaire UVC	Labellisé GreenTech	∅
BORA 	ANEMO air treatment	Cylindre	UVC	5-15 m ³ .hr ⁻¹	∅	Filtration particulaire UVC	Labellisé GreenTech	∅
AIRCAT 1500 	BRC SA	Plan ?	UVC	1500- 2400 m ³ .hr ⁻¹	Quartzel ? (Saint-Gobain)	Filtration particulaire	Débits trop élevés. Entreprise située à Bouaye (44)	# 1350 €
NSAP 609 	NScensity	∅	∅		∅	Préfiltre+filtre Charbon Actif ?	Aucune info sur le fabricant. Se vend sur des sites commerciaux types ebay, amazon...	∅
R.Steril M/L/XL 	NANO FRANCE Techno.	Plan ?	UVC	20 à 30 m ³ .hr ⁻¹	Plaques trouées couverte de TiO ₂	Ionisation, UVC, ozone ?	Trop de technologies associées.	∅

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

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

Irradiation : L'activation d'un matériau photocatalytique nécessite l'utilisation de radiations UV (400-100 nm) [2]. Sur cette gamme de longueur d'onde trois domaines peuvent être distingués UVA (400-320 nm), UVB (320-280 nm) et UVC (280-100 nm). Les UVA, bien que moins énergétiques, sont tout à fait suffisants pour assurer une activation optimale des photocatalyseurs à base de TiO_2 . Néanmoins, sur les 18 systèmes de traitement recensés dont la nature de l'irradiation est connue, seuls 6 systèmes présentent une irradiation par UVA, alors que 12 systèmes sont activés par des UVC. La gamme de longueur d'onde correspondant aux UVC permet d'activer d'autres processus réactionnels que la seule activation du photocatalyseur. D'une part, ce type de radiation permet d'initier des réactions photochimiques, puisque certains composés organiques volatils présentent des bandes d'absorption dans ce domaine de longueur d'onde ; d'autre part les UVC sont connus pour leur effet biocide en termes d'inactivation de virus et de bactéries. Pour ces deux raisons, les fabricants s'orientent majoritairement vers l'utilisation de lampes UVC de manière à induire d'autres processus oxydants que celui photocatalytique et assurer une efficacité potentiellement supérieure.

Débit : La gamme de débits offerte par les systèmes de traitement photocatalytiques autonomes peut varier de 10 à 1500 $\text{m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$. Étonnamment, les dimensions de systèmes d'une même gamme permettant le traitement de 20 $\text{m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ ou de 500 $\text{m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ ne semblent pas radicalement différentes. Malheureusement, en dehors du débit d'air maximal traité, les fabricants ne fournissent pas de détails sur le travail de dimensionnement (surface de photocatalyseur, épaisseur, ...) réalisé entre différents systèmes d'une même gamme. L'étendue de la gamme de débit est un bon révélateur de la diversité des systèmes rencontrés sur le marché.

Média : D'une manière générale les fabricants de systèmes n'indiquent pas sur leur site internet la nature du média photocatalytique utilisé, ni le nom de leur fournisseur. Certains précisent que le matériau photocatalytique est bien à base de dioxyde de titane, mais ne donnent pas plus de détails sur sa morphologie. La plupart des constructeurs semblent utiliser des médias commerciaux. Lorsqu'un des partenaires du projet ETAPE avait connaissance de la nature du média photocatalytique mis en œuvre dans un système, par un autre moyen que le site commercial du fabricant ou la fiche technique du produit, cette information a été indiquée dans le Tableau II- 1. Malgré le peu d'informations disponibles sur ce point, il semble que deux fabricants réalisent eux-mêmes leurs médias photocatalytiques. Il s'agirait de 'Aelorve' et de 'Nanofrance technologie'.

Technologies associées : De la même manière que les UVC peuvent être utilisés pour augmenter l'efficacité oxydante du procédé photocatalytique, plus de 50% des systèmes recensés dans le Tableau II- 1 associent la photocatalyse à une autre technologie, filtrante ou oxydante). Même si l'utilisation des UVC est très répandue, cette approche pourrait être considérée comme le couplage de deux technologies. Du point de vue de la filtration, 12 systèmes sur les 20 recensés intègrent une étape de filtration particulière. Si ces dispositifs peuvent induire un certain piégeage des COV par

adsorption, leur impact peut être considéré comme limité. En revanche, deux fournisseurs ont recours à un étage de piégeage des COV sur charbon actif. Dans ce cas, l'impact sur le taux d'élimination des COV peut être significatif. Enfin, deux fabricants indiquent que leurs systèmes photocatalytiques présentent aussi un étage d'ionisation. Dans un cas il s'agit d'une production « d'ions négatifs » (sic) dont l'efficacité réelle peut être questionnée. Dans l'autre cas il s'agit vraisemblablement de production d'ozone, ce qui peut effectivement conduire à une augmentation de l'efficacité oxydante du système.

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

1.2 Définition des critères de sélection des systèmes de traitement

Débit : L'étude des systèmes étant prévue dans la pièce expérimentale IRINA de 40 m³ (cf. 3), il était essentiel d'assurer le meilleur compromis entre (i) le volume de la pièce expérimentale, (ii) la cinétique d'élimination des COV et (iii) la prise en compte de paramètres de confort réalistes. De ce fait, les dispositifs caractérisés par des débits d'air inférieurs à 100 m³.hr⁻¹ sont privilégiés.

Représentativité du marché : Les études réalisées doivent être les plus représentatives possible du marché des systèmes de traitement. Cette représentativité est prise en compte à la fois à travers des critères techniques, mais aussi des volumes de ventes, et donc de la présence sur le marché. Néanmoins, très peu d'information sont disponibles sur la répartition du marché des systèmes de traitement d'air entre les différents fabricants.

Géométrie : Deux types de géométrie se distinguent sur le marché, plane ou cylindrique, aucune information n'est disponible sur l'impact de la géométrie sur les performances des systèmes. Afin de renseigner la diversité rencontrée sur le marché, les deux géométries, cylindrique et plane, sont retenues parmi les 4 dispositifs sélectionnés pour les tests suivant la norme.

Irradiation UV : Deux types d'irradiation sont disponibles sur le marché, UVA ou UVC. Malgré les questions qui se posent sur la possibilité de réactions photochimiques induites par les UVC, cette irradiation est largement représentée sur le marché. Ainsi, les dispositifs d'irradiation par lampes UVA ainsi que les systèmes fonctionnant sous UVC sont retenus de manière à rester représentatifs des systèmes recensés sur le marché.

Technologie associée : Les dispositifs s'appuyant sur des technologies de photocatalyse et d'adsorption ou leur combinaison sont les plus représentatifs du marché, ils représentent 95 % des systèmes et sont donc privilégiés. Les dispositifs présentant des sources d'ions ou d'ozone ne sont pas retenus dans la cadre de ces travaux. Néanmoins, la présence d'étapes de préfiltration des particules ne pose pas un problème au niveau de l'élimination des COV.

Sur la base de ces critères, les quatre systèmes retenus pour être testés suivant la norme en vigueur sont les suivants : DPA-Mono de Biowind, Photopure de Alcion, Germi-R75 de UVGermi et Takkair-50

de AirSûr. Les quatre dispositifs retenus, acquis et envoyés en test chez TERA Environnement suivant la norme XP-B-44-013 sont listés et décrits dans le Tableau II- 2.

Tableau II- 2 : Liste des systèmes de traitement photocatalytiques retenus pour être testés suivant la norme XP B 44 013

Système	Fournisseur	Géométrie	Irradiation	Débit
DPA Mono	Biowind	plan	UVA	100 m ³ .hr ⁻¹
Photopure P100	Alcion	cylindrique	UVC	20 m ³ .hr ⁻¹
Germi-R75	UVGermi	cylindrique	UVC	< 100 m ³ .hr ⁻¹
Takkair 50	AirSûr	cylindrique	UVC	50 m ³ .hr ⁻¹

Pour des raisons de confidentialité les systèmes seront libellés dans la suite du manuscrit Système-1 à Système-4 sans tenir compte de l'ordre présenté dans le Tableau II- 2. L'ADEME, en tant qu'organisme financeur du projet ETAPE et co-financeur de ces travaux de thèse dispose des noms exacts des dispositifs correspondant à la nomenclature anonyme des Système 1 à Système 4.

1.3 Tests des systèmes de traitement retenus suivant la norme XP B 44 013

1.3.1 Résultats des tests du Système-1 suivant la norme XP B 44 013

Les conclusions principales provenant du rapport d'essais fourni le 23 septembre 2014 par TERA-Environnement [3] pour le Système-1 avec un débit de 70 m³.hr⁻¹ sont :

- Aucune production de formaldéhyde n'est observée. Le niveau de blanc de formaldéhyde (24 ppb) diminue en dessous des limites de quantification après 4 heures de fonctionnement. Ce comportement suggère une capacité de traitement élevée.
- La génération d'ozone reste inférieure à la limite de détection de l'analyseur utilisé.
- Le système conduit à la formation et à l'élimination de trois intermédiaires réactionnels issus de la dégradation du toluène : le phénol, le benzaldéhyde et le benzène. Ces espèces voient leurs concentrations diminuer au-delà de 1 à 2 heures de traitement suggérant une capacité oxydante suffisante du système pour éliminer lui-même les intermédiaires réactionnels qu'il produit. Ceux-ci ne sont que transitoirement présents dans l'air de l'enceinte.
- Le système conduit à l'émission de traces de siloxanes. Ces composés ne correspondent pas à des espèces attendues dans le mécanisme de dégradation des COV primaires injectés, elles proviennent vraisemblablement des matériaux constituant le système lui-même
- Les CADR calculés pour les COV primaires injectés dans l'enceinte sont regroupés dans le Tableau II- 3 . Les valeurs de CADR sont comprises entre 5,8 pour l'heptane et 14,9 m³.hr⁻¹ pour l'acétaldéhyde. Les performances du Système-1 vis-à-vis de l'acétaldéhyde et du toluène sont 2 fois supérieures par rapport à celles de l'acétone et de l'heptane.

Tableau II- 3 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en $m^3.hr^{-1}$ pour chacun des COV testés suivant la norme XP B 44 013 en présence du Système-1

COV primaire	CADR ($m^3.hr^{-1}$)
Acétaldéhyde	14,9
Acétone	6,0
Heptane	5,8
Toluène	12,9

1.3.2 Résultats des tests du Système-2 suivant la norme XP B 44 013

Les conclusions principales provenant du rapport d'essais fourni le 31 juillet 2014 par TERA-Environnement [4] pour le Système-2 avec un débit de $50 m^3.hr^{-1}$, sont :

- Une production de formaldéhyde est détectée au cours du traitement des COV modèles par ce système. Le niveau de formaldéhyde passe de 6 ppb (blanc enceinte) à 31 ppb après 30 min, puis 18 ppb après 4 heures de fonctionnement. Le formaldéhyde apparaît ici comme un intermédiaire réactionnel puisque ce système conduit à sa formation, puis à son élimination.
- La génération d'ozone reste inférieure à la limite de détection de l'analyseur utilisé.
- Le système conduit à la formation et à l'élimination de plusieurs intermédiaires réactionnels tels que la méthyl-éthyl-cétone, l'acétate d'éthyle, et le benzène. Ces espèces correspondent à des composés potentiellement attendus dans le mécanisme de dégradation des polluants primaires injectés. Par ailleurs, toutes ces espèces voient leurs concentrations diminuer au-delà de 1 à 2 heures de traitement suggérant une capacité oxydante suffisante du système pour éliminer lui-même les intermédiaires réactionnels produits. Ceux-ci ne sont que transitoirement présents dans l'air de l'enceinte.
- Le système conduit à l'émission de cyclohexane et de formate de butyle. Ces composés ne correspondent pas à des espèces attendues dans le mécanisme de dégradation des COV primaires injectés, elles proviennent vraisemblablement des matériaux constituant le système lui-même.
- Les CADR calculés pour les COV primaires injectés dans l'enceinte sont regroupés dans le Tableau II- 4. Les valeurs de CADR pour le Système-2 sont comparables pour l'acétone, l'heptane et le toluène avec une valeur de CADR moyenne de $8,4 m^3.hr^{-1}$. Néanmoins, ces performances sont deux fois plus faibles vis-à-vis de l'acétaldéhyde.

Tableau II- 4 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en $m^3.hr^{-1}$ pour chacun des COV testés suivant la norme XP B 44 013 en présence du Système-2

COV primaire	CADR ($m^3.hr^{-1}$)
Acétaldéhyde	3,8
Acétone	8,1
Heptane	8,5
Toluène	8,6

1.3.3 Résultats des tests du Système-3 suivant la norme XP B 44 013

Les conclusions principales provenant du rapport d'essais fourni le 18 septembre 2014 par TERA-Environnement [5] pour le Système-3 avec un débit de $120 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ sont :

- Le système conduit à la production de formaldéhyde au cours de la phase de test. Le niveau de formaldéhyde passe de 5 ppb (blanc enceinte) à 43 ppb après 30 min de fonctionnement puis diminue à 5 ppb après 4 heures de fonctionnement. Le formaldéhyde apparaît ici comme un intermédiaire réactionnel puisque ce système conduit à sa formation puis à son élimination. Néanmoins, le niveau de formaldéhyde formé est supérieur à celui observé en présence du Système-2.
- La génération d'ozone reste inférieure à la limite de détection de l'analyseur utilisé.
- Plusieurs COV, différents des COV primaires injectés, sont observés dans l'enceinte au cours de la phase de test, la majorité d'entre eux ne provient pas de la dégradation des COV primaires injectés, mais vraisemblablement du système de traitement lui-même : le cyclohexane et le cyclopentane, ainsi que plusieurs siloxanes et isocyanates sont détectés et quantifiés dans l'enceinte au cours du test. Il est suggéré que ces COV sont émis par les matériaux constituant la structure du système.
- Les CADR calculés pour les COV primaires injectés dans l'enceinte sont regroupés dans le Tableau II- 5. Les valeurs de CADR pour le Système-3 varient entre $0,8 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour l'heptane et $3,5 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour l'acétaldéhyde. Ces performances sont donc relativement faibles par rapport aux systèmes précédemment présentés.

Tableau II- 5 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en $\text{m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour chacun des COV testés suivant la norme XP B 44 013 en présence du Système-3

COV primaire	CADR ($\text{m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$)
Acétaldéhyde	3,5
Acétone	1,2
Heptane	0,8
Toluène	1,3

1.3.4 Résultats des tests du Système-4 suivant la norme XP B 44 013

Les conclusions principales provenant du rapport d'essais fourni le 31 juillet 2014 par TERA-Environnement [4] pour le Système-4 avec un débit de $20 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ sont :

- Le système conduit à la production de formaldéhyde au cours de la phase de test. Le niveau de formaldéhyde passe de 7 ppb (blanc enceinte) à 90 ppb après 30 min de fonctionnement puis 150 ppb après 4 heures de fonctionnement. Le formaldéhyde produit ou émis n'est visiblement pas éliminé par le système, il s'accumule dans l'enceinte sur l'ensemble de la durée du test.
- La génération d'ozone reste inférieure à la limite de détection de l'analyseur utilisé.
- Plusieurs COV, différents des COV primaires injectés, sont observés dans l'enceinte au cours de la phase de test, la majorité d'entre eux ne provient pas de la dégradation des COV

primaires injectés, mais vraisemblablement du système de traitement lui-même : 2-méthylhexane, acétate de butyle, m et p-xylène, o-xylène. Il est suggéré que ces COV sont émis par les matériaux constituant la structure du système.

- Les CADR calculés pour les COV primaires injectés dans l'enceinte sont regroupés dans le Tableau II- 6. Les valeurs de CADR du Systèmes-4 sont les plus faibles parmi les quatre systèmes testés. Elles varient entre $0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour l'acétone et $3,3 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour l'heptane.

Tableau II- 6 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en $\text{m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour chacun des COV testés suivant la norme XP B 44 013 en présence du Système-4

COV primaire	CADR ($\text{m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$)
Acétaldéhyde	0,2
Acétone	0,1
Heptane	3,3
Toluène	0,8

1.4 Bilan des essais suivant la norme: sélection des deux systèmes de traitement

A l'issue des tests réalisés suivant la norme XP B 44 013, les performances des quatre dispositifs de traitement autonomes peuvent être comparées suivant trois critères principaux :

- les valeurs de CADR pour chacun des quatre COV primaires injectés,
- la formation de sous-produits gazeux liée au traitement des COV primaires,
- l'émission d'espèces en phase gazeuse par les matériaux constituant les dispositifs.

Il s'avère que si les spécifications techniques et les revendications des quatre systèmes sont théoriquement proches, leurs performances à l'issue des tests sont contrastées (Figure II- 1). Les Système-3 et Système-4 présentent les valeurs de CADR les plus faibles (Tableau II- 5, Tableau II- 6, Figure II- 1). Le Système-4 est caractérisé par des valeurs de CADR allant de $0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour l'acétone à $3,3 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour l'heptane. Le Système-3 est caractérisé par des valeurs de CADR comprises entre $0,8 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour l'heptane et $3,5 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour l'acétaldéhyde. La norme XP B 44 013 ne propose aucune valeur de référence ou valeur seuil permettant de situer les performances d'un système. Deux raisons principales peuvent être évoquées : (i) le calcul des CADR intègre le volume de l'enceinte de test, qui est au minimum de 1 m^3 mais potentiellement variable d'un laboratoire à l'autre, (ii) les valeurs de CADR sont nécessairement dépendantes du débit de fonctionnement du système de traitement, or ce paramètre n'est pas intégré au calcul du CADR, limitant ainsi les comparaisons possibles entre les dispositifs. Néanmoins, les valeurs de CADR obtenues en présence du Système-2 sont comprises entre $3,8 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour l'acétaldéhyde et $8,5 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour le toluène et l'heptane. De la même manière, les CADR du Système-1 varient entre $5,8 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour l'heptane et $14,9 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour l'acétaldéhyde. Ces deux derniers systèmes présentent donc en moyenne des valeurs de CADR supérieures d'un ordre de grandeur par rapport au Système-3 et Système-4 (Figure II- 1).

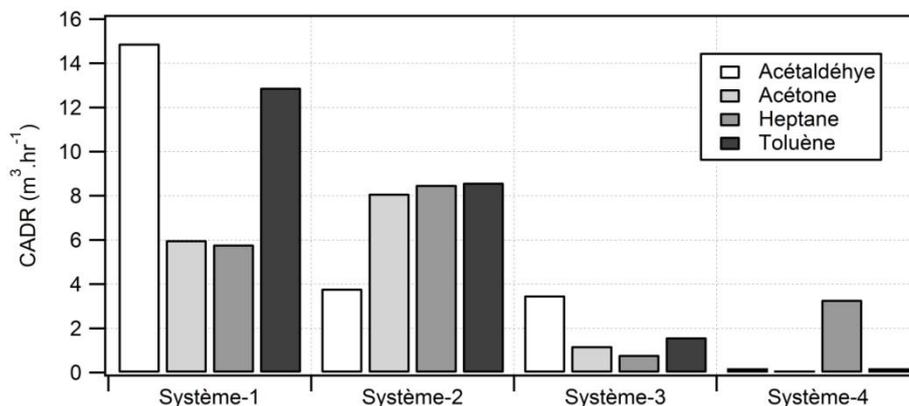


Figure II- 1 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en $m^3 \cdot hr^{-1}$ déterminées pour chacun des COV suivant la norme XP B 44 013 en présence de chacun des systèmes de traitement testés (données obtenues et fournies par TERA-Environnement [3-5]).

Formation d'espèces secondaires : Parmi les COV identifiés au cours du test, distincts des COV primaire injectés, le formaldéhyde est le sous-produit principal émis par le traitement photocatalytique de la matrice proposée par la norme. Les performances les plus préoccupantes en matière de qualité de l'air intérieur sont celle du Système-4 qui se caractérise par la formation continue de formaldéhyde au cours du test. La concentration en formaldéhyde atteint 150 ppb à l'issue de 4 heures de fonctionnement. Ce système produit du formaldéhyde mais n'est pas à même de le détruire. Les Système-2 et Système-3 se caractérisent aussi par une production de formaldéhyde au cours du test, mais sa concentration tend à diminuer avant la mesure réalisée après quatre heures de fonctionnement. Ces systèmes conduisent à une production transitoire de formaldéhyde, ils apparaissent à même de l'éliminer sur un temps de traitement suffisamment long. Le Système-1 est celui qui présente les meilleures performances du point de vue de la formation de produits secondaires. Il conduit même à diminuer le niveau de blanc de l'enceinte de test en formaldéhyde. Néanmoins, certains sous-produits potentiellement issus de la dégradation du toluène sont transitoirement observés, notamment le benzaldéhyde. Le Système-4 est, du point de vue de la formation des espèces secondaires, un dispositif inadapté à un traitement de l'air satisfaisant.

Emissions de COV : Le suivi temporel de la disparition des COV de la matrice primaire injectée et la caractérisation des sous-produits de réaction permettent de mettre en évidence des COV qui sont probablement émis par les matériaux du dispositif. La distinction entre les COV issus de la dégradation des COV primaires et les COV émis par les matériaux constituant les dispositifs peut être établie à partir des mécanismes de dégradation des COV primaires disponibles dans la littérature scientifique. D'une manière générale la dégradation photocatalytique d'un COV conduit, en termes de sous-produits gazeux, à la formation possible de COV de masses molaires inférieures et présentant généralement une ou plusieurs fonctions oxygénées. Considérant la matrice gazeuse primaire injectée (acétaldéhyde, acétone, heptane et toluène), les COV identifiés dans l'enceinte tels que des siloxanes, des isocyanates ou des xylènes, ne proviennent vraisemblablement pas de la

dégradation de cette matrice. Par ailleurs ces espèces ne sont pas observées dans les blancs d'enceinte. Par conséquent, elles peuvent être considérées comme émises par les matériaux constituant les dispositifs de traitement. Les quatre dispositifs testés sont caractérisés par des émissions issues de leurs matériaux constitutifs.

A l'issue des tests suivant la norme, les deux systèmes retenus pour la suite sont ceux qui associent (i) des CADR élevés, (ii) des quantités de sous-produits réduites et (iii) des quantités de COV émis par les matériaux du dispositif faibles. Les systèmes retenus sont donc Système-1 et Système-2.

1.5 Caractéristiques techniques des deux dispositifs de traitement sélectionnés

Une caractérisation complète des spécifications techniques de chacun des deux systèmes retenus a été réalisée afin de permettre une meilleure interprétation de leurs comportements. Le Système-1 est un dispositif purement photocatalytique alors que le Système-2 combine l'adsorption sur charbon actif et la photocatalyse. Les deux systèmes présentent une géométrie de média cylindrique et sont irradiés par des lampes fournissant une irradiation dans le domaine des UVC et des bandes d'émission maximales à 254 nm. Les deux dispositifs fonctionnent avec un flux d'air traversant le média. Cependant, les dispositifs diffèrent en termes de nature de média et de dimensions, ce qui influence notablement (i) le temps de résidence du gaz à traité au contact du média et (ii) la quantité de photocatalyseur disponible et (iii) le flux de photons sur les surfaces photocatalytiques.

Système-1 : Le média photocatalytique présent dans le Système-1 est un aiguilleté de silice de type Quartzel produit par Saint-Gobain [6]. Le Quartzel se compose de fibres de silice amorphe revêtues de TiO_2 . La densité globale de ce média est de 100 g.m^{-2} avec une surface spécifique de $120 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. La charge de TiO_2 sur le média est de 16 g.m^{-2} . Le Système-1 implique $0,4 \text{ m}^2$ de média photocatalytique Quartzel correspondant à $6,4 \text{ g}$ de photocatalyseur TiO_2 . L'épaisseur totale moyenne du média fibreux est de 10 mm . Le débit total du Système-1, déterminé par SwemaFlow, est de $48 \text{ m}^3.\text{hr}^{-1}$. Ainsi, en supposant un écoulement homogène dans les $0,4 \text{ m}^2$ de média photocatalytiques, la vitesse d'air à travers le Système-1 serait de $0,033 \text{ m.s}^{-1}$ correspondant à un temps de résidence dans l'épaisseur du photocatalyseur d'environ $0,3 \text{ s}$. Le flux total de photons UV incident sur la face interne du cylindre photocatalytique est de 6 mW.cm^{-2} , correspondant à une puissance incidente totale de $22,6 \text{ W}$. L'irradiation du média est assurée par une lampe UV de 80 cm de long placée sur l'axe du média photocatalytique cylindrique.

Système-2 : Le média utilisé dans le Système-2 est un matériau de 5 mm d'épaisseur totale comprenant deux couches distinctes. Le média constitue un cylindre de 10 cm de diamètre intérieur et 40 cm de longueur. La surface géométrique totale du média est de $0,12 \text{ m}^2$. La couche externe du cylindre est constituée de charbon actif compacté présentant une densité de 550 g.m^{-2} . La couche interne du cylindre est une feuille de fibres de silice revêtues de TiO_2 . La densité du revêtement est de 20 g.m^{-2} . Le média utilisé dans le Système-2 associe donc 66 g de charbon actif avec $2,4 \text{ g}$ de TiO_2 . Compte tenu de la conception de ce dispositif, le gaz traité traverse d'abord la couche de charbon activé, puis atteint dans un second temps la surface du photocatalyseur. Le débit total du Système-2 est de $33 \text{ m}^3.\text{hr}^{-1}$. Ainsi, en supposant un flux homogène à travers le média de $0,12 \text{ m}^2$, la vitesse d'air

traversant le média utilisé dans le Système-2 serait de $0,076 \text{ m.s}^{-1}$. Cette valeur dépasse celle du Système-1 d'un facteur supérieur à 2. Considérant les épaisseurs respectives des deux couches du support utilisé pour Système-2, les temps de résidences du gaz traité sont (i) 0,05 s dans l'épaisseur de la couche de charbon actif et (ii) 0,01 s dans l'épaisseur de la couche photocatalytique. La face interne du media photocatalytique du média est irradiée de manière directe et homogène par un flux de photons UV incident total de 9 mW.cm^{-2} , correspondant à une puissance incidente totale de 11,1 W.

Contrairement aux spécifications communiquées publiquement par les fournisseurs, une analyse détaillée des dispositifs montre que les conceptions des deux systèmes retenus pour être étudiés dans la pièce IRINA sont très contrastées : Le Système-1 repose uniquement sur la photocatalyse alors que, le Système-2 consiste en un couplage de la photocatalyse et de l'adsorption sur charbon actif. Le Système-1 présente une masse de TiO_2 plus élevée et par conséquent il offre une surface réactive plus importante. De plus, le Système-1 fonctionne à un débit 30 % plus important que le Système-2 permettant ainsi un nombre de cycles de traitement par unité de temps plus élevé que le Système-2. Néanmoins, la présence du charbon actif dans le Système-2 pourrait avoir un impact vis-à-vis de certains COV présentant une affinité à ce type d'adsorbant. La comparaison des performances entre ces deux systèmes permettra donc de faire une analyse de l'efficacité et /ou des limitations du traitement d'un COV en fonction de la conception du système qui est un paramètre sensible mais peu renseigné à ce jour.

2 Définition des matrices gazeuses spécifiques

Les environnements intérieurs dans lesquels les industriels proposent les dispositifs de traitement d'air comme solution pour réduire les niveaux de pollution sont extrêmement variés. Les entreprises françaises leaders sur le marché du traitement d'air affichent des exemples d'applications en milieu médical (hôpitaux, cabinet dentaires), salons de coiffure, ongleries, parkings souterrains, fumoirs, hôtels, ateliers industriels, écoles et crèches, habitats individuels [7]. Les conditions rencontrées dans ces différents environnements sont, pour la plupart, très éloignées de celles définies par la norme XP-B-44-013 [1]. Ce travail de thèse se focalisant sur l'étude du traitement des COV en air intérieur, plusieurs matrices gazeuses typiques ont été définies afin de renseigner l'influence de la composition de la matrice gazeuse traitée sur les performances de traitement. Cinq matrices gazeuses typiques de l'air intérieur ont été définies : (1) air intérieur « standard », (2) air intérieur « zone urbaine », (3) air intérieur « air hospitalier », (4) air intérieur « bâtiment bois » et (5) air intérieur « produits ménagers ». Les concentrations des COV constituant les matrices indiquées dans les Tableau II- 7 au Tableau II- 11 sont indicatives, il s'agit des concentrations typiquement rencontrées ou attendues dans les différents milieux. Ces concentrations représentent les concentrations initiales visées dans le cadre des différentes expériences conduites dans ces travaux de thèse.

2.1 Matrice gazeuse (1) : air intérieur « standard »

Sur la base du rapport final de l'OQAI [8], il est possible de définir une matrice gazeuse modèle typique d'un habitat français. Pour la définition de cette matrice, il est par ailleurs pertinent de s'appuyer sur la liste des COV de la norme XP-B-44-013 [1] (acétone, acétaldéhyde, heptane et toluène) relative à l'évaluation des performances intrinsèques des systèmes de traitement d'air par photocatalyse. Le formaldéhyde a été rajouté à la matrice proposée par la norme en 2014, il est donc pris en compte dans la matrice air intérieur « standard ». Ces composés sont représentatifs des familles de COV indiquées comme majoritaires par le rapport final de l'OQAI. La liste des polluants retenus pour cette matrice et les niveaux de concentration initiaux associés sont reportés dans le Tableau II- 7.

Tableau II- 7 : Composition initiale de la matrice gazeuse modèle air intérieur « standard »

COV	Concentration Initiale	
	$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppb
Formaldéhyde	50	40
Acétaldéhyde	50	28
Acétone	50	20
Toluène	50	13
Heptane	50	12

2.2 Matrice gazeuse (2) : air intérieur « zone urbaine »

Une matrice gazeuse typique d'un air intérieur en zone urbaine est principalement influencée par la pénétration des composés émis par le trafic routier et introduit lors du renouvellement d'air par le système de ventilation en particulier. Les gaz d'échappement sont les principales sources de pollution introduites depuis l'air extérieur vers l'air intérieur. Ces gaz contiennent principalement du dioxyde de carbone (CO_2), du monoxyde de carbone (CO), des oxydes d'azote (NO et NO_2), du dioxyde de soufre (SO_2), des hydrocarbures aliphatiques (pentane, heptane, decane), carbonylés (acroléine, formaldéhyde), aromatiques (benzène, toluène, ethylbenzène, xylène – BTEX), voire poly-aromatiques (benzo(a)pyrène), et des particules. Par ailleurs, certains auteurs se sont intéressés à l'évaluation du risque lors de l'exposition aux gaz d'échappement en considérant les composés majoritaires (CO, NO, NO_2 , particule Diesel) [9]. Dans le cadre d'un guide méthodologique datant de 2004 à destination de la direction générale de la santé, Cassadou et al. [10] proposent une sélection de polluants typiques des gaz d'échappement, hiérarchisés à la fois par rapport à leurs niveaux de concentrations et au risque sanitaire qu'ils présentent. Dans l'ordre de priorité, les COV retenus sont : benzène, formaldéhyde, 1,3-butadiène et acétaldéhyde. Sur la base de ces données bibliographiques, une matrice gazeuse représentative d'un air intérieur sous forte influence urbaine est proposée et décrite dans le Tableau II- 8.

Tableau II- 8 : Composition initiale de la matrice gazeuse modèle air intérieur « zone urbaine »

COV	Concentration Initiale	
	$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppb
Formaldéhyde	50	40
Acétaldéhyde	50	28
1,3-butadiène	100	44
Benzène	50	16
Toluène	100	26
Décane	100	17

2.3 Matrice gazeuse (3) : air intérieur « air hospitalier »

Le secteur médical représente pour les fabricants de systèmes de traitement d'air un marché d'importance et les systèmes de traitement tendent à être de plus en plus proposés et installés par les fabricants dans ces milieux très spécifiques. Les besoins en termes de qualité de l'air dans les espaces médicaux devraient être déclinés à la fois sur des performances d'épuration chimiques et microbiologiques. Cependant, comme le soulignent Berrube et al.[11], les performances des systèmes de traitement sont principalement évaluées sur des critères microbiologiques [12] (virus, bactéries,...) et beaucoup plus rarement vis-à-vis du traitement des COV présents dans ce type d'environnement. Les COV majoritairement rencontrés en milieu hospitalier sont fortement halogénés, ils sont utilisés comme gaz anesthésiants (halothane, isoflurane, sevoflurane,...). Le formaldéhyde, fortement utilisé pour le traitement des tissus organiques, ainsi que l'isopropanol présent dans les solutions hydro-alcooliques de désinfection, sont aussi des composés particulièrement représentés. Berrube et al. [11] expliquent par ailleurs la présence accrue d'acétaldéhyde dans ces environnements par le fait que ce composé proviendrait de la dégradation des alcools présents. Il ne s'agit pas ici d'évaluer les performances de traitement d'un point de vue microbiologique, mais d'évaluer le comportement des systèmes vis-à-vis d'une matrice gazeuse typique d'un air hospitalier telle que définie dans le Tableau II- 9.

Tableau II- 9 : Composition initiale de la matrice gazeuse modèle «air hospitalier»

COV	Concentration initiale	
	$\mu\text{g.m}^{-3}$	ppb
Formaldéhyde	200	160
Acétaldéhyde	100	112
Halothane	400	50
Isopropanol	200	80
Toluène	100	26

2.4 Matrice gazeuse (4) : air intérieur « bâtiment bois »

La prise en compte croissante des critères de développement durable dans le domaine de la construction en termes de matériaux (bio-sourçage, recyclabilité) et de performances énergétiques (isolation thermique) tend à promouvoir la mise en œuvre du bois. La solution bois s'impose peu à

peu tant dans l'immobilier d'entreprise, les locaux industriels, que dans l'habitat. La mise en œuvre d'un tel matériau s'accompagne d'émissions spécifiques. Les composés émis par le bois sont majoritairement des monoterpènes [13, 14]. Le bois ne représente pas la seule source de monoterpènes en air intérieur, les cires, les plantes et d'une manière générale les parfums peuvent eux aussi contribuer à ce type d'émissions [15, 16]. Cependant, la présence de bois accroît de manière significative la diversité et les niveaux de concentration en monoterpènes. L' α -pinène, le limonène et le camphène sont les trois monoterpènes prépondérants dans les bâtiments bois. La réactivité marquée de ces composés avec un oxydant tel que l'ozone (O_3) peut modifier la composition de l'air intérieur [13]. La réaction d'ozonolyse peut être la source de certains radicaux [17]. Par ailleurs, cette même réaction peut conduire à la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) [18]. L'oxydation partielle des monoterpènes pourrait se produire de la même manière à la surface d'un photocatalyseur lors du traitement d'une telle atmosphère [19]. La spécificité de cet environnement permet ainsi de renseigner la formation potentielle de sous-produits secondaires organiques à la fois gazeux, mais aussi particulaires tels que des AOS. La proposition de matrice gazeuse typique de l'air intérieur d'un bâtiment en bois est reportée dans le Tableau II- 10.

Tableau II- 10 : Composition initiale de la matrice gazeuse modèle « bâtiments bois »

COV	Concentration initiale	
	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	ppb
Formaldéhyde	50	40
Acétaldéhyde	50	28
Acétone	50	20
Toluène	50	13
α -pinène	200	36

En complément à l'étude de la matrice synthétique « bâtiments bois », une étude menée à partir de démissions continues de COV à partir de l'utilisation de matériaux à base de bois positionnés pendant plusieurs semaines dans IRINA est réalisée.

2.5 Matrice gazeuse (5) : air intérieur « produits ménagers »

Il est possible de définir une matrice typique d'un air intérieur « produits ménagers » en se basant sur les résultats du projet ADOQ [20] qui vise à étudier les émissions en air intérieur de polluants volatils issus de 54 produits d'entretien représentatifs du marché français. Cette étude montre une augmentation systématique des concentrations en COV dans l'air intérieur lors de l'utilisation de produits ménagers, et très fréquemment une augmentation des concentrations en aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde) et en terpènes (limonène, α -pinène). Elle montre également que les substances émises sont capables de réagir avec d'autres composés présents dans l'air intérieur pour former des espèces secondaires qui peuvent-être gazeuses ou particulaires. De ce fait, il est indispensable d'en tenir compte au cours du traitement de l'air intérieur. Cette matrice comprend également de l'isopropanol qui est massivement présent en tant que solvant dans les produits

ménagers. La liste des polluants retenus pour cette matrice et les niveaux de concentration initiaux associés sont reportés dans le Tableau II- 11.

Tableau II- 11: Composition initiale de la matrice gazeuse modèle « produits ménagers »

COV	Concentration initiale	
	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	ppb
Formaldéhyde	50	40
Acétaldéhyde	50	28
Isopropanol	200	80
d-limonène	400	70
α -pinène	400	72

Comme pour la matrice bâtiments bois, une évaluation de la représentativité de la matrice synthétique « produits ménagers » est réalisée. Ainsi une action d'entretien réelle est réalisée dans IRINA en utilisant un produit de ménage choisi sur la base des résultats du projet ADOQ. La comparaison des résultats de la matrice synthétique produits ménagers aux résultats de l'action d'entretien réelle permettra d'évaluer la représentativité d'une telle matrice.

3 Pièce expérimentale « IRINA » et instrumentation associée

Au cours des trois dernières décennies, plusieurs chambres expérimentales ont été développées dans le but de reproduire puis d'étudier la chimie de l'air intérieur. Cependant, ces chambres ne sont, pour la plupart, pas complètement représentatives des conditions réelles de l'air intérieur (i) certaines n'offrent pas de volumes comparables aux pièces réelles (ii) d'autres peuvent être impactées par des phénomènes de sorption à leurs parois, (iii) d'autres encore présentent des difficultés de contrôle des conditions expérimentales et notamment du taux de renouvellement d'air.

Une pièce expérimentale novatrice de 40 m^3 de volume, baptisée IRINA (Innovative Room for INdoor Air studies), a été développée et validée dans le cadre de ces travaux de thèse. L'objectif est de surmonter les difficultés et les limitations expérimentales identifiées dans les chambres recensées dans la littérature afin de réaliser cette étude dans des conditions reproduisant celles de l'air intérieur en éliminant les biais expérimentaux possibles.

Le développement, la mise en œuvre et la validation de la pièce IRINA ont fait l'objet d'un article publié dans *Chemical Engineering Journal* le 15 décembre 2016 s'intitulant «*The 40 m³ Innovative experimental Room for INdoor Air studies (IRINA): Development and validations*» [21]. Dans cet article, un état de l'art des chambres expérimentales développées à l'échelle du laboratoire est présenté afin de mettre en évidence les potentialités et les limites des chambres existantes. Cet état de l'art a permis de déterminer les paramètres clés à prendre en compte pour le développement de la pièce IRINA. Dans cet article l'instrumentation associée à IRINA ainsi que les étapes de validations

détaillées de la pièce sont également présentées. Les points clés de validations sont : le taux de renouvellement de la pièce ; les niveaux de blancs d'O₃, COV, COV oxygénés et particules ; le suivi en temps réel des COV, l'homogénéité des concentrations injectées dans la pièce ; les phénomènes d'adsorption aux parois ; et l'injection d'une matrice de composés modèles. La cinétique de déclin naturel d'un COV injecté dans IRINA est discutée en se basant sur le modèle INCA-Indoor [22]. L'article publié est présenté ci-dessous.

3.1 Introduction

Over the last years, IAQ (Indoor Air Quality) concern has become more and more important since we spend most of our time, about 80%, in indoor environments. VOCs (Volatile Organic Compounds), among other pollutants, are known for their ability to compromise IAQ and their presence in indoor air is clearly related to health problems [23, 24]. In France, the annual cost of health problems due to a poor IAQ is estimated to 19 billion euros [25]. Moreover, recent studies have shown that VOC concentrations in indoor air can be higher than outdoor levels [26-28] with Indoor to Outdoor (I/O) ratios as high as 63 for limonene, 120 for 1,4-dichlorobenzene [28], and 6 for toluene and α -pinene [26]. These high I/O ratios can mainly be related to indoor emission sources [26]. Hence, these reasons have led to investigate VOC indoor emissions and subsequent indoor concentration levels and VOC removal technologies. In some cases, studies are conducted by reproducing the indoor air conditions such as temperature, relative humidity and main indoor air compositions in the laboratory, therefore experimental chambers implementation became necessary.

Over the past three decades, various experimental chambers have been developed and implemented inside laboratories to study IAQ. Studies can usually be categorized according to three main experimental axes: (i) characterization of pollutant emissions in indoor air [29-33]; (ii) investigation of indoor air pollutant transformation and fate [34-36]; and (iii) assessment of treatment processes for indoor air pollutants [37, 38]. These chambers are particularly developed to study indoor air under controlled conditions, but also to permit to be closer to realistic conditions. Experimental chambers may be highly contrasted in terms of sizes, wall coating materials and analytical equipment associated to the chamber. Nevertheless, all chambers confront a similar challenge which is the large-scale control of operating parameters such as temperature, relative humidity, air renewal rate, as well as pollutant generation.

In this work, first, a review of existing experimental chambers developed and implemented in laboratories over the last 30 years for indoor studies is presented. This approach allows describing (i) characteristics, (ii) potentials and (iii) limits of previously used chambers. This review also reveals that there is a need for, large volume, controlled and validated experimental rooms. Based on this review, the key issues in the development of operational large volume chamber are defined. Subsequently, the innovative experimental room developed, implemented and validated at Mines Douai named IRINA (Innovative experimental Room for INdoor Air studies) is detailed and potential applications are raised.

3.2 Review of experimental chambers developed in laboratories and devoted to indoor air studies

A review of experimental chambers hosted inside laboratories and allowing the control and deconvolution of typical environmental parameters is presented in this section. This review is based on nineteen publications from 1986 to 2015. It reveals that when developing an experimental chamber, three important technical parameters should be definitely taken into account: (i) the volume of the chamber, (ii) the coating material for chamber walls, ceiling and floor, and (iii) the chamber operating mode. These technical parameters directly impact the subsequent operations, performances and experimental biases of the large scale experimental chamber.

3.2.1 Overview of chamber volumes

In the literature, volumes of experimental chambers for indoor air studies vary from few liters [33-35] to several hundred cubic meters [39]. This parameter is usually defined based on (i) the studies for which the chamber is designed, (ii) the technical abilities and (iii) the disposable budgets. Tableau II- 12 represents the volume distribution of experimental chambers identified in the literature. As revealed by Tableau II- 12, only 25% of the experimental devices are chambers where volumes exceed 30 m³, which corresponds to the minimum volume for a realistic room with 12 m² and 2.5 m height.

Tableau II- 12 : Experimental chamber volume distribution identified in the literature

Volume of the chamber (m ³)	Chambers (%)	References
0 to 10	21	[31-35]
10 to 20	17	[30, 34, 37, 40]
20 to 30	38	[29, 36, 38, 41-46]
30 to 50	8	[44, 46]
>50	17	[39, 44, 47]

Even though small volume chambers allow an easier control of the operating conditions, such as temperature and humidity, and a faster homogenization of the pollutants, and despite the technical and experimental difficulties that are faced when working in a large volume chamber, volumes exceeding 30 m³ allow performing studies on commercial treatment systems and even studying the effect of human exposure to air pollutants [37, 42, 43, 48], it enables accurate surface to volume ratios and compliant air volumes when air processing systems are tested.

3.2.2 Overview of chamber coating materials

The choice of materials for the inner coating of an experimental chamber is essential since these materials drive any heterogeneous phenomena between chamber gas phase and walls through adsorption, deposition, emission, diffusion, etc. These phenomena directly impact the concentration

of VOCs investigated in the chamber. Several types of coating materials are used in the literature, the corresponding distribution is shown in Tableau II- 13. Four coating materials are widely used, they are characterized by low sorption properties and porosity: (i) stainless steel is the most widespread material, it is used in more than 50 % of the published studies; (ii) Teflon is an interesting material because it is known for hindering adsorption and desorption phenomena; however, it is mechanically weaker than stainless steel [34, 47] and more difficult to implement in realistic large volume chambers; (iii) aluminum is used for large volume chambers [39] it can be selected for its reflective properties, and more generally for its low cost compared to stainless steel; and (iv) glass is limited to small volume chambers especially for its challenging large scale implementation and its high cost [33].

Tableau II- 13 : Experimental chamber covering materials distribution as identified in the literature

Coating material	Chambers (%)	References
Stainless steel	57	[29, 30, 32, 34, 35, 37, 41-43, 45, 46]
Teflon	9	[36, 47]
Aluminum	9	[39, 47]
Glass	4	[33]
Stainless steel + Glass	4	[31]
Not covered/not mentioned	17	[38, 44, 49]

Through all the selected papers from literature, adsorption phenomena were clearly mentioned only in three publications [33, 41, 47]. However, Guo et al. (2004) settled with saying that chamber was covered with glass and therefore it is justified to neglect sinks, referring to the report No.8 of EPA, but no experimental characterization was performed. This parameter was only characterized in two papers: Carter et al. (2005) and Wei et al. (2014) whereas heterogeneous phenomena definitely contribute to pollutant uptakes or emissions in the chamber.

3.2.3 Overview of chamber operating conditions

The control of operating conditions is essential in the implementation of experimental chambers. Therefore, three parameters must be taken into account: (i) ventilation, (ii) temperature, and (iii) relative humidity. Mastering these three parameters is particularly dependent on the room operating mode. Two operating modes, namely *open* and *closed* modes, can be distinguished; the distribution of the chambers according to these two modes is shown in Tableau II- 14.

Tableau II- 14 : Experimental chamber operating mode distribution identified in the literature

Operating mode	Chambers (%)	References
Open mode	48	[30, 33, 36-42, 44]
Closed mode	30	[29, 31, 32, 34, 43]
Open/closed mode	9	[34, 35]

Open mode

Open mode corresponds to the continuous mechanical introduction of an air flow in the chamber. An air conditioning system is often combined with the ventilation system to regulate the temperature of the introduced air. Air renewal rate can be determined either by using an anemometer [45] or by another method that can be equally used for closed operational mode such as massive CO₂ injection and decay rate calculation [30]; this method is detailed in the next paragraph. Air renewal rates mentioned in the literature for open mode experimental chambers vary from less than 0.1 hr⁻¹ [44] to 4.5 hr⁻¹ [42].

Regarding the control of relative humidity in the open mode, several techniques can be used. One of the most common humidifying techniques consists in passing the air or a fraction of the air entering the chamber, through deionized water [30, 33]. Other methods can be used such as ultrasonic humidifier or HVAC (Heating, Ventilation and Air Conditioning) [39].

Closed mode

The closed mode keeps most of the air inside the room; it consists in working with minimized air exchange with the chamber outer parts. Homogenization of the air is generally ensured by recirculation; in most cases, closed rooms use mechanical fans to mix the inner air. Air renewal rates of such chambers are usually low and mostly determined using a tracer gas characterized by low adsorption properties on typical chamber walls such as SF₆ or CO₂. This method is based on injecting into the room a determined concentration of the tracer gas to study its natural decays [32, 34, 37, 47]. Monitoring the concentration of the tracer gas as a function of time typically leads to a mono-exponential decay profile which is later linearized by plotting the evolution of the logarithm of the tracer concentration versus time. The air exchange rate is obtained from the slope of linearized data. In the literature, reported air renewal rates of chambers operating in closed mode vary from 0.022 hr⁻¹ [29] to less than 0.12 hr⁻¹ [34]. Most closed mode chamber users seek to limit, control and stabilize the air exchange rate parameter.

For closed mode chambers, the control of relative humidity is not mentioned in most of papers except for one of them where this parameter is controlled by addition of steam generated through a reverse osmosis water purification system [29]. However, this aspect has to be controlled and maintained in any further chamber development since it considerably impacts indoor air chemistry and physics.

3.2.4 Overview of temperature controls

Temperature is both measured and regulated to interpret the results obtained during the use of experimental chambers. The temperature should be maintained close to indoor air operating conditions and/or tuned in a typical indoor air range. The monitoring of this parameter is typically performed using thermocouple temperature probes. However, the regulation is highly variable from one chamber to another. Some chambers are equipped with cooling or heating circuits integrated in their walls. Several circuits may be installed to increase the accuracy of the temperature control which may vary from 0.5 to 1°C with 2 circuits. In some cases the heating circuits are installed in the

floor [44] correspondingly to classical floor heating systems. However, in the majority of reported chambers, air conditioning systems are sufficient to control the temperature of the chamber over a temperature range corresponding to classical indoor air conditions (15-30°C). Higher temperatures can be used (i) to mimic typical summer conditions or (ii) to promote desorption of some species that may be adsorbed on the chamber surfaces.

3.2.5 Overview of pollutants generation

Based on the literature, pollutants generation is mainly performed using two generation modes: (i) *continuous generation* using either emission sources introduced in the experimental chamber or continuous injection of pollutants in the chamber, and (ii) *flash injection* relying on the intermittent injection of targeted pollutants in the chamber. The distribution of chambers according to these two generation modes is shown in Tableau II- 15. Using the flash injection mode, the concentration reproducibility was much contrasted either stable for over 90 hr [37] or fluctuated by 25-30% [42].

Tableau II- 15 : Experimental chamber pollutant generation techniques distribution identified in the literature

Generation modes	Chambers (%)	References
Flash injection	46	[34, 37, 42, 46]
Continuous generation	17	[29-32, 35, 36, 39, 42-44, 49]

3.2.6 Current requirements for indoor air experimental chambers

It appears that the concept of "experimental chamber" covers a wide variety of devices and operating modes. Each experimental chamber appears as a particular combination of key parameters: volume, coating material, ventilation, and temperature and humidity control.

In this context, to be fairly representative of controlled indoor air conditions any experimental chamber should satisfy some requirements: (i) a large inner volume of the chamber so called "experimental room" in order to be close to real scale and ensure typical surface/volume ratio; (ii) the use of a coating material with well-defined sorptive and diffuse behavior on long terms; (iii) the precise and long term control of air renewal rate; (iv) the continuous monitoring of temperature and control of humidity; (v) a tailored pollutant generation system that allows the fast injection of indoor multi-pollutant matrixes; and (vi) large and complementary analytical instruments, compliant with indoor air characterization including gas phase as well as particulate matter.

Based on these requirements, a 40 m³ innovative experimental room dedicated to indoor air studies named IRINA (Innovative Room for INdoor Air studies was implemented and developed). In the following, the aim of this work is to expose the developments and validations of IRINA.

3.3 Experimental

IRINA is presented in Figure II- 2. It is divided in four parts: (i) a 40 m³ experimental room, (ii) a VOC generation system, (iii) analytical systems dedicated to the gas-phase characterization at ppb levels, and (iv) analytical devices for the particle phase characterization.

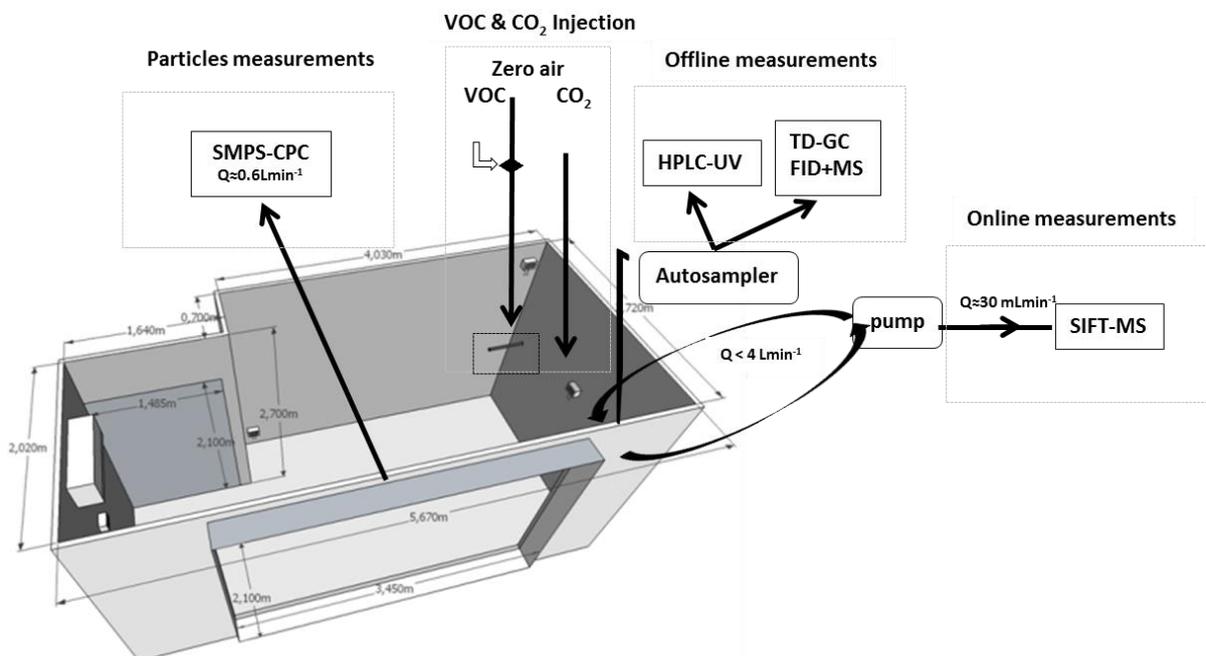


Figure II- 2 : Overview of the 40 m³ experimental room showing dimensions, air conditioning system, sensors for constant monitoring of temperature, relative humidity and CO₂ concentration levels in the room, and instrumentation dedicated to injection, sampling and analysis of VOCs.

3.3.1 Experimental room IRINA: general description

An overview of IRINA is given in Figure II- 2. It has a volume of 40 m³ and a surface of 12.5 m². IRINA walls, window frames and ceiling are fully covered with aluminum foil.

VOC and CO₂ injection and sampling ports are fixed on the eastern chamber wall at a distance of 5.67 m from the air conditioning (AC) and 0.5 m high from the floor. Teflon pipes can be attached to these ports to allow sampling in any spots of the room. Temperature and humidity are regulated through a Mitsubishi looped autonomous air conditioning system. These two parameters are constantly monitored by the four Kimo probe systems placed in different locations, i.e. different walls, heights, distances from the window and from the air conditioning system (Figure II- 2). The air renewal rate of the room is controlled and regularly monitored through CO₂ injections and decays.

3.3.2 VOC generation system

As shown in Figure II- 2 the outer part of IRINA is equipped with a VOC injection system. The developed system relies on the heated and pressurized injection of vaporized liquid VOCs. The

injector temperature can be varied from ambient temperature to 250 °C depending on the VOC volatility. Pressure can be ranged from atmospheric pressure to 60 psi. Zero air and pure nitrogen can be both used to propel VOCs in the room. The selected injection temperature and pressure depend on the physical and chemical characteristics of injected VOCs.

VOCs are injected using a Hamilton co. gastight 25 µL syringe with an inner diameter of 0.029 inches. Injecting precise amounts of VOCs leads to the generation of individual concentration of gaseous VOCs ranging from 50 to 1000 ppb according to the sampled liquid volume. Mixtures of VOCs, till 5 to 6 VOCs, can also be simultaneously injected in the experimental room.

3.3.3 Gas phase analyses

The gas phase analyses are performed using mainly four analytical instruments listed below and detailed in the following:

- (i) Selected Ion Flow Tube (SIFT) mass spectrometer (MS) for the online monitoring of primary VOCs injected in IRINA with a typical 2s time resolution.
- (ii) Gas Chromatography (GC) coupled to MS and flame ionization detector (FID) for primary and secondary VOC identification and quantification with low detection limits and a time resolution of 0.5 hr,
- (iii) Derivatization and liquid Chromatography (HPLC) coupled to UV spectrometry for primary and secondary carbonyl VOC monitoring with low detection limits and a time resolution of 0.5 hr,
- (iv) Ozone and nitrogen oxide analyzers with a typical 5 s time resolution.

Online monitoring of gas phase species

SIFT-MS (Syft-Voice200) is used for VOC online monitoring, typically at ppb levels. The principle of this analytical device is based on the chemical ionization (CI) technique using H_3O^+ , NO^+ and O_2^+ as precursor ions, via ion/molecule reactions proceeding during an accurate time typically in milliseconds [50]. In SIFT-MS, ion precursors, are generated using microwave discharge, operated under humid air. A first quadrupole sequentially select the above mentioned ions and alternatively send them in contact with the analytes at high frequency. As a result the three precursor ions are permanently used for the chemical ionization. The analytes react with ions precursors, and lead to the formation of analyte-ions adducts. Then, the analyte-ions adducts are selected by the second quadrupole, and are finally detected by electron-multiplier detector. The detection limits of species of interest for this study and indoor air quality are reported in Tableau II- 16.

To perform an analysis with SIFT-MS, a continuous 1 hr scan allowing the online monitoring of VOC injection is executed first. This first measurement allows determining (i) the monitored VOC backgrounds prior to injection, (ii) the maximum concentration of injected VOCs and (iii) the first minutes of their decays. Then a batch scan is applied for almost 4 hr corresponding to three scans per hour of 5 min each separated by 15 min. It is used to determine the concentration profiles of injected VOCs in the room. During this analysis a total of 3.6 L of air from the room is consumed at a

flow rate of $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, which is negligible compared to the 40 m^3 volume of the room and its natural air renewal rate.

Ozone concentration in IRINA is measured using an O3 42M type instrument from Environnement S.A. The principle of this ozone analyzer relies on UV absorption. It provides accurate O_3 low level monitoring measurements in the range of 0-10 ppm with a detection limit of $0.4 \pm 0.2 \text{ ppb}$.

Nitrogen oxides concentrations in IRINA are measured using a Model 42i Trace Level Chemiluminescence $\text{NO-NO}_2\text{-NO}_x$ Analyzer from Thermo scientific. It allows the monitoring of nitrogen dioxides in the range 0-200 ppb with a detection limit of $50 \pm 25 \text{ ppt}$.

Offline monitoring of gas phase species

In the case of indoor air studies, analytical instruments with lower detection limits than SIFT-MS are required, especially to accurately assess the background level of VOCs in the experimental room or the possible production of trace species. Thus, offline pre-concentration techniques are used with relevant cartridges and subsequent desorption and detection techniques. For offline measurements, an automated sampling Across system is used to sample the air from the experimental room on cartridges. It is equipped with four channels (A, B, C and D) which are individually connected to mass flow controllers. These mass flow controllers are connected to a vacuum pump. Each channel has six sub-channels. The sampling flow rate of channels A and B can be varied from 0.05 to $0.20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. As for channels B and C, their flow rates can be varied between 0.10 and $2.00 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Each channel can be used at a different flow rate and different sampling time spans.

For each VOC analysis by GC, 3 L of the gas mixture is collected from the room, using channels A and B, and pre-concentrated on multi-sorbent cartridges (carbotrap 202) during 15 min each at a constant flow rate of $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. After thermal desorption of a cartridge using Gerstel thermal desorber, compounds are transferred by He used as carrier gas toward a cryogenic trapping capillary tube (Cooled Injection System, CIS), in order to refocus the analytes at $-100 \text{ }^\circ\text{C}$. The gas chromatographic analysis is carried out using a 7890A type instrument from Agilent Technologies equipped with an Agilent DB-5MS chromatographic column ($60 \text{ m} \times 0.32 \text{ mm} \times 1 \text{ }\mu\text{m}$). Samples are eluted using a thermal ramp of $15 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ from 0 to $250 \text{ }^\circ\text{C}$. This column is connected to two different detectors using a calibrated Y-shaped restriction. Therefore, analytes are concurrently transferred to (i) a Flame Ionization Detector (FID), dedicated to compound quantification, and to (ii) a Mass Spectrometer (MS) dedicated to compound identification. The detection limits of this instrument for some species of interest are reported in Tableau II- 16.

The presence of low molecular weight carbonyls in the gas phase, as injected VOCs or potentially formed side-products, is investigated using 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) derivatization. DNPH impregnated silica Supelco cartridges are placed in channels C and D. Each sampling is performed for 1 hr at a constant flow of $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. A total volume of 120 L of air is consumed for each DNPH derivatization. Derivative hydrazones are extracted from DNPH cartridges with 3 mL acetonitrile and analyzed with Water 2487 HPLC. Compounds are eluted at a flow rate of $1.5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ on C18 column ($20 \text{ mm} \times 4.6 \text{ mm} \times 5 \text{ }\mu\text{m}$) thermostated at 40°C and detected by tunable wavelength UV absorption (Water 2695). Commercially available calibrated cartridges were used for the system calibration.

Under these conditions, the detection limits of HPLC for carbonyl compounds are also reported in Tableau II- 16.

Tableau II- 16 : Detection limits (DL) of analytical instruments devoted to VOC analyses

Species of interest	TD-GC-FID-MS (ppb)	HPLC-UV (ppt)	SIFT-MS (ppb)
Isopropanol	∅	∅	30
Decane	0.44	∅	35
Acetone	∅	14	35
Acetaldehyde	∅	14	45
Formaldehyde	∅	27	35
Toluene	1.28	∅	10
Benzene	0.16	∅	15

3.3.4 Particle phase analysis

Particle phase data are collected every 10 min in the range 9.82 - 414.20 nm using a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) supplied by TSI. The SMPS consists of a Condensation Particle Counter (CPC) TSI 3800 coupled with a Diffusion Mobility Analyzer (DMA). This type of instrument is selected because it allows the condensation of particles through ultra-purified water thus it does not induce any undesired contamination of IRINA. The SMPS is located in the center of the room which allows the sampling of aerosols directly from the air inside the room without using a sampling rod. Therefore, this location helps to overcome the possible loss of particles due to adsorption on the sampling rod. Aerosols are sampled at a flow rate of 600 mL.min⁻¹.

3.4 Results and discussions

The validation of IRINA is performed on five levels: (i) air exchange rate of the room; (ii) temperature and humidity control; (iii) ozone, NO_x, VOCs, carbonyl VOCs and particles background level determination; (iv) VOC generation and (v) VOCs natural decays. In the following section, each validation criterion of IRINA is presented, discussed and encompassed in an equation to describe VOC dynamic in the experimental room.

3.4.1 Air renewal rate of IRINA and operating mode

IRINA has been conceived with a low natural air renewal rate in order to benefit from a 2.5 to 4 hr timespan to monitor the evolution of pollutants with an accurate temporal resolution irrespectively of the analytical technique used. Thus, IRINA operates in the abovementioned *closed mode* with a controlled and regularly monitored air renewal rate. IRINA air exchange rate is higher than some found in the literature, however it is still at least 10 times lower than the air exchange rate in real indoor environments. The air renewal rate of the room is experimentally determined through the

injection of CO₂ used as a tracer gas [51]. This species is known to be characterized by no loss on aluminum covered walls. Thus, the decrease of CO₂ concentration is only caused by the natural air renewal rate of the room. An example of CO₂ decay profile as a function of time is reported in Figure II- 3 (a). The injection time of CO₂ is marked by an arrow. For this experiment, the variation between the different responses of probes is lower than 2 %. The monitored mono-exponential decay profile is linearized by plotting the evolution of the logarithm of the concentration versus time (Figure II- 3 (b)). A control chart of IRINA air renewal rate has been established over almost two years to assess and validate the air renewal behavior of the experimental room (Figure II- 4).

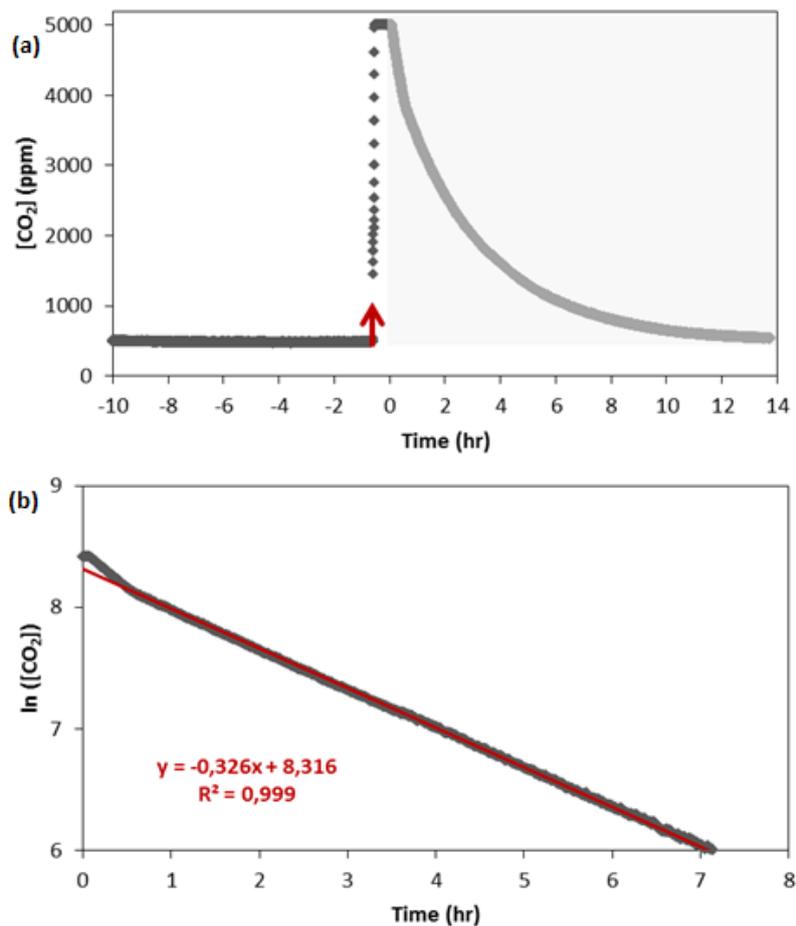


Figure II- 3 : Evolution of (a) CO₂ concentration and (b) $\ln ([CO_2])$ as function of time with an initial concentration of 5000 ppm in the experimental room IRINA ($T = 20 \pm 1$ °C , RH = 50 - 60 %).

As can be seen in Figure II- 4 over a two-year timespan, the air renewal rate inside the room is maintained at $0.3 \pm 0.1 \text{ hr}^{-1}$. Thus, the air exchange between the experimental room air and outside air is kept stable, controlled and reproducible. The 30 % variability of the air renewal rate could be correlated with outdoor atmospheric conditions such as wind, and indoor mechanical ventilation of the surrounding rooms in the building. As expected, such an air renewal rate allows monitoring organic gas phase species composition and concentration in the air of the room on a 3.5 hr timespan.

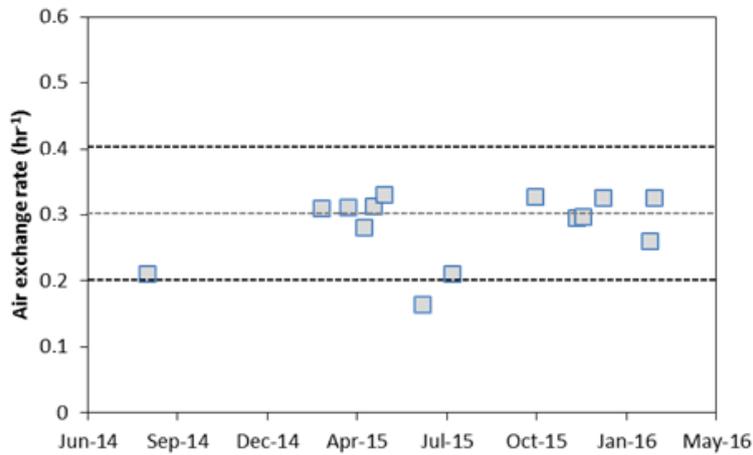


Figure II- 4 : Variation of the natural air renewal rate in the experimental room IRINA over two years($T = 20 \pm 1$ °C , $RH = 50 - 60$ %).

3.4.2 Control of room temperature and relative humidity

The regulation of the experimental room temperature is ensured by an air conditioning system operating by recirculation. Therefore, the looped air conditioner does not introduce any external air into the room; however, it ensures the thermal regulation and the mixing of the air inside the room. Figure II- 5 (a) shows the evolution of the temperature measured in the experimental chamber when a set point of 20 °C is imposed. The set point is reached within 40 minutes. On an 18 hr time range, the temperature of the room is efficiently regulated at 20.7 °C with a variability of 0.5 °C. Furthermore, temperatures measured by the four probes placed in the room are homogeneous, irrespectively of their locations, since the deviation in between probes is lower than 0.2 °C, i.e. less than 1 %.

Water recipients are placed in the room in order to maintain the room relative humidity in a 50 to 60 % range, compliant with typical indoor air relative humidity. Measurements of air relative humidity carried out in the room showed that this parameter is effectively maintained between 50 and 60 % for a temperature set point of 20 °C. The temporal evolution of the relative humidity over 18 hr is reported in Figure II- 5 (b). The deviation between responses of four probes is lower than 5 %.

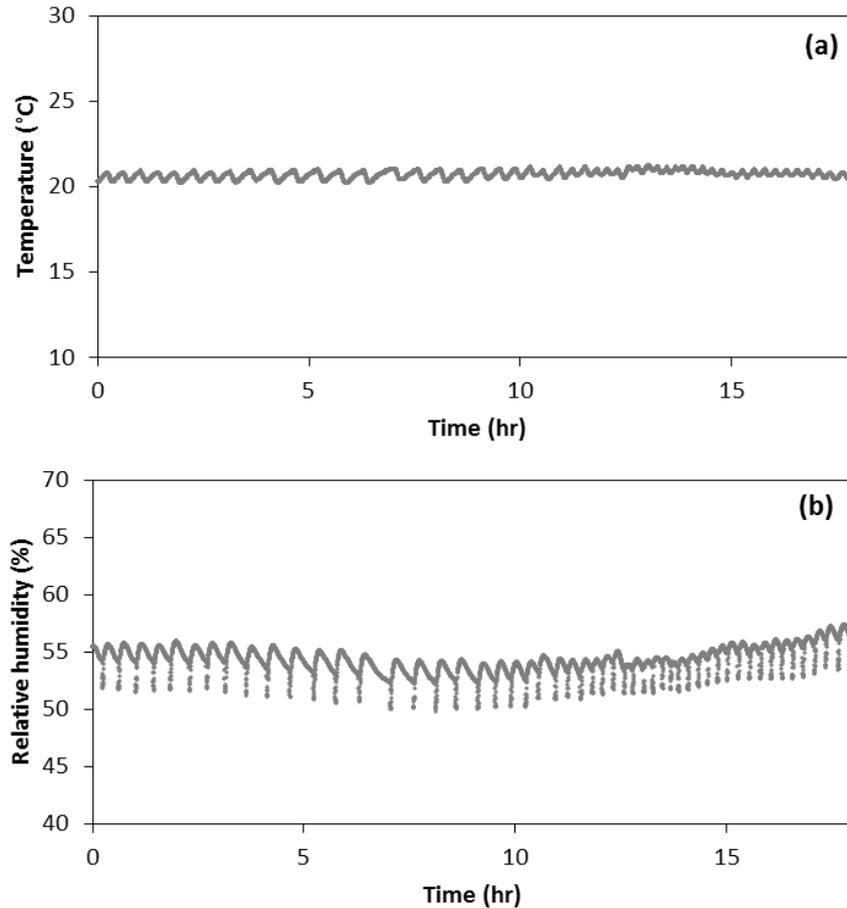


Figure II- 5 : (a) Temperature temporal evolution in the experimental room for a set point of 20°C; (b) Temporal evolution of air relative humidity in the experimental room.

3.4.3 Emission rates of sources in IRINA

Walls are the only potential sinks and sources of VOCs in IRINA. The emission rate of these walls were investigated based on emission tests using 0.017 m² FLEC (Field and Laboratory Emission Cell) cells [52]. Samplings on DNPH and Carbotrap-202 cartridges were performed before and after coating walls with aluminum foil at a flow rate of 0.0181 m³.hr⁻¹. Except for formaldehyde and acetaldehyde, all VOC and carbonyl VOC concentrations were lower than the detection limit of analytical instruments. For formaldehyde and acetaldehyde, results are shown in Tableau II- 17. As can be seen in this table, the aluminum coating reduces the emission rate of walls by 40 % for formaldehyde. Moreover, the emission rate from aluminum coated walls is limited and do not exceed 0.24 and 0.84 µgm⁻²hr⁻¹ respectively for acetaldehyde and formaldehyde. Thus, on a 3.5 hr time span, emitted concentration of formaldehyde and acetaldehyde are respectively 3.76 and 1.08 µgm⁻³, i.e. 3 and 0.58 ppb, which remain limited.

Tableau II- 17 : Emission rates from IRINA walls before and after being coated with aluminum foil ($T = 20 \pm 1$ °C, RH = 50 - 60 %).

VOC	Emission rate ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hr}^{-1}$)	
	Aluminum coated wall	Raw uncovered wall
Formaldehyde	0.84	1.43
Acetaldehyde	0.24	<LD

3.4.4 Background levels of gaseous species in the experimental room

Background concentration levels of gas phase species have been determined in the room. No entry in the room is allowed at least 6 hr before the background sampling procedure began. All along the sampling procedure, temperature and relative humidity are monitored; temperature is typically set at 20 °C and relative humidity ranges from 50 to 60 %. The results of these analyses are used to determine both individual and total VOC concentrations in the room.

VOC background concentrations level has monitored over a one year timespan. Figure II- 6 shows measured VOC background concentrations in the room with error bars corresponding to the standard deviation observed through all twenty eight measurements made through the year. All individual VOC concentration levels are lower than 5.5 ppb except formaldehyde for which a mean concentration of 10 ± 4 ppb is monitored in the room. However, formaldehyde concentrations monitored in IRINA always remain lower than typical indoor air levels. Indeed, the median formaldehyde level measured over 570 French dwellings and reported by OQAI (Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur) during the « Logements » field campaign in France between 2003 and 2005 was $19.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, (i.e. 15.68 ppb) [8]. IRINA offers typical indoor air conditions characterized by stable and low levels of VOCs in its background, which allows the monitoring of injected or reacted VOCs till indoor air relevant concentrations.

Figure II- 7 represents an example of a control chart established for acetaldehyde background concentration levels measured in IRINA over almost a one year timespan. As can be seen in this figure the background level is stable, no increasing trend is observed. 25 % of measurements exceed the mean value of 3 ppb. These higher values were measured through a period of intensive experiments to study acetaldehyde injected individually in IRINA. However, acetaldehyde level in IRINA is at least 50 % lower than the median acetaldehyde level, $11.60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (6.33 ppb), measured by OQAI during the « logements » field campaign.

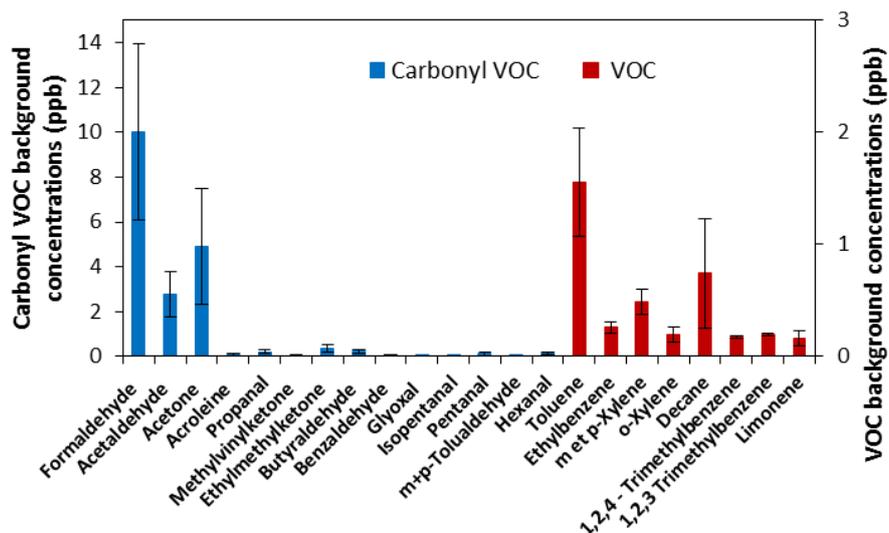


Figure II- 6 : Background concentration levels of measured VOC in the experimental room ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH = 55\%$) for carbonyl VOC (blue bars), and hydrocarbon VOCs (red bars) over a 1-year timespan.

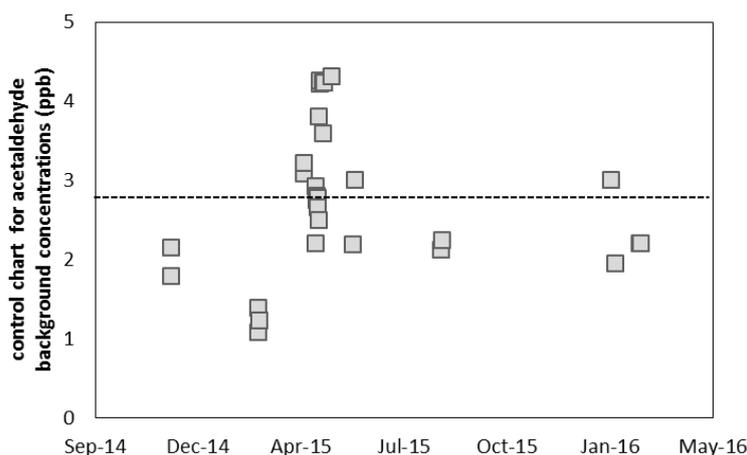


Figure II- 7 : Control chart of acetaldehyde background concentration levels measured in IRINA over a two year timespan.

Ozone background concentrations are also regularly measured in the experimental room. In all measurements performed, the concentration was found to be lower than the detection limit (0.4 ppb) of the ozone analyzer. Thus, it is unlikely that ozone induces gas phase chemistry impacting VOC decays. Moreover, it is known that hydroxyl radicals (HO^{\bullet}) in indoor atmosphere is negligible and that the gas phase reaction between ozone and alkenes is the main source of HO^{\bullet} in indoor atmospheres [53] therefore, HO^{\bullet} concentration in IRINA can be neglected.

Similarly, NO_x monitoring is regularly achieved, background concentrations of NO and NO_2 in IRINA are, respectively, 0.2 ± 0.04 and 6 ± 2 ppb (i.e. $11.5\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). IRINA is located in an urban environment which may be an explanation for the low residual level of NO_2 . However, it clearly appears that the closed operating mode efficiently buffers outdoor NO_2 contamination of IRINA. As reported in the

INDEX report [54], NO₂ indoor concentrations are in the range of 13 - 62 µg.m⁻³. The low concentration of NO₂ in IRINA considerably limits heterogeneous reactions of NO₂ with adsorbed water on surfaces that may lead to the generation of reactive nitrous acid (HONO). Therefore, NO₂ heterogeneous reactivity and subsequent HONO formation in IRINA can be neglected.

3.4.5 Background levels of particles in the experimental room

Measurements of particulate matter background levels using SMPS have been performed over two months. Similarly to gas phase species monitoring, particle matter measurements are carried out after a 6 hr tranquilization of the experimental room with constant air conditioning operation; measurements of the particle background do not show any typical evolution in terms of distribution and number all along the two months of measurement. Typical background number size distribution examples recorded over 1 hr are shown in Figure II- 8. As can be seen in this figure each temporal profile shows a unimodal distribution with particle modal diameter of 110 nm. Over two months, (i) the average maximum number calculated through integration of different background profiles in IRINA is 2000 ± 250 particles.cm⁻³, i.e. a variation of 13 % under stabilized conditions; and (ii) the particle modal diameter range only varies from 100 to 150 nm. IRINA offers stabilized and reproducible conditions regarding particulate matter.

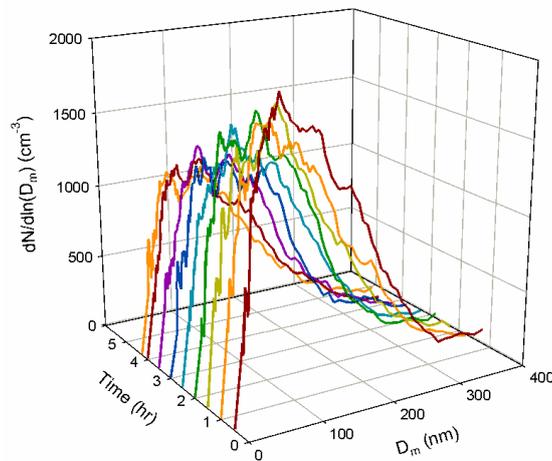


Figure II- 8 : Evolution of the particle background number size distribution in IRINA experimental room over 1 hr (T = 20 °C, RH = 55 %)

Compared to the experimental house named MARIA developed and operated by CSTB in France [22], the background particle number level of IRINA is low. Indeed, in the ADOQ project, background levels of MARIA were reported as 4000 particles.cm⁻³ [20]. The contrasted particle background levels between both devices may be related to their different operated conditions: closed mode for IRINA vs. open mode for MARIA.

3.4.6 VOC generation in the room

The controlled introduction of model VOC pollutants in the experimental room, so-called VOC generation, was investigated on three different levels:

- Online monitoring: to assess the coherence between (i) theoretically calculated concentrations and (ii) experimentally monitored maximum concentration in the room
- Homogeneity of injected VOCs in IRINA: to assess the uniformity of injected VOC concentration fields in IRINA using various sampling spots.
- VOC renewal rate: to determine whether the decay of the VOC is only related to the natural air renewal rate of the room or if it is impacted by sorption side-effects.

Online monitoring of injected VOCs

On-line characterization of injected VOC temporal profiles in the experimental room is achieved using SIFT-MS. This point is illustrated through the monitoring of acetone and toluene injection. These VOCs are interesting since they are characterized by contrasted molar weights, hydrophilicity and functional groups. Acetone and toluene are injected, vaporized and propelled in the room using zero air. The temperature of the room is maintained at 19 °C during the experiment. Sampling is performed in the center of the room.

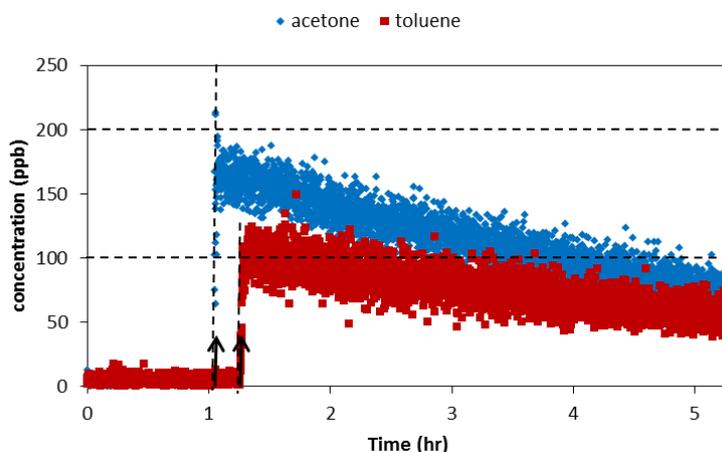


Figure II- 9 : Evolution of toluene and acetone concentrations in IRINA experimental room as a function of time, monitored by SIFT-MS before, during and after VOC injection. Respective injection times are marked by arrows.

Targeted concentration of acetone and toluene were respectively 200 and 100 ppb. Theoretically, such concentrations should be reached by injecting 24 μL of acetone and 18 μL of toluene, assuming a complete vaporization of each compound. As can be seen in Figure II- 9, which represents the monitoring of acetone and toluene using SIFT-MS, acetone and toluene were respectively injected at 1.08 and 1.20 hr as symbolized by arrows. The VOC theoretical maximum concentrations are indicated by horizontal dashed lines. Within 150 s beyond their respective injections, VOCs reach

their maximum concentrations of 170 ± 20 and 102 ± 10 ppb respectively for acetone and toluene. A 15% difference can be noticed between acetone theoretical and experimental concentrations. As regards of toluene, 2% difference is noticed. Considering uncertainties associated to the injection procedure and to the monitoring of VOC concentrations it can be suggested that under our experimental conditions, VOCs injected in the liquid form are efficiently vaporized into the room and can be monitored up to 4 hours using SIFT-MS.

Homogeneity of VOCs injected in the experimental room

After their injections, the homogeneity of VOC concentrations in the room was evaluated by measuring injected VOC concentrations in three different levels in the room: (i) close to the floor; (ii) at 0.5 m above the floor; and (iii) close to ceiling. Acetone and toluene were injected in the room at 20°C and under 55% RH. Measured concentrations are reported in Figure II- 10, they have been obtained 150 s after each injection, corresponding to the maximum VOC concentration.

As can be seen in Figure II- 10, irrespectively of the sampling spot, monitored concentrations in the room are equal. The standard deviation between measurements is lower than 5 %. This result indicates that, 150 seconds after injection, VOC maximum concentrations are uniform in the room, evidencing the homogeneity of the experimental room gas phase.

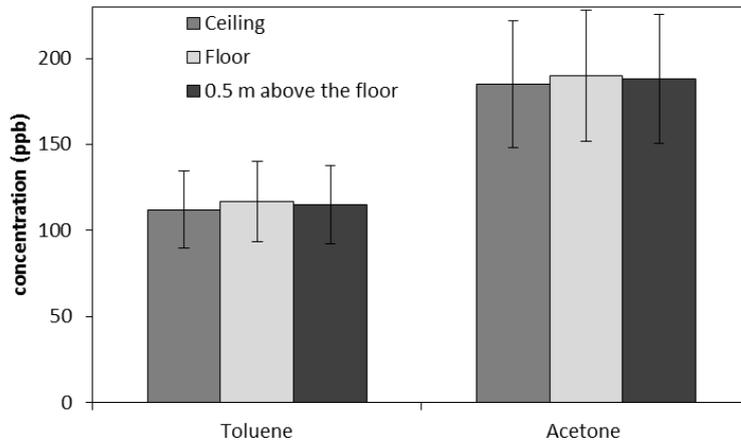


Figure II- 10 : Toluene and acetone maximum concentrations in three different spots of the room, 150 seconds after their respective injections ($T = 20$ °C, $RH = 55$ %).

VOC renewal rate

In order to determine natural decay rates of VOCs injected in the room, similar data treatment to CO₂ decay is used. Calculated slopes of linearized mono-exponential decays of each VOC are compared to that obtained for CO₂. Therefore, assuming that no other phenomenon than (i) natural removal and (ii) non-reactive uptake of VOCs may occur in the experimental room under our conditions; VOC

adsorption or desorption phenomena from the walls of the experimental room can be indirectly assessed.

Acetone and toluene profiles are used to illustrate that point. Simultaneously to both VOCs, CO₂ was injected and monitored in the experimental room. Figure II- 11 represents the linearized decays of acetone and toluene.

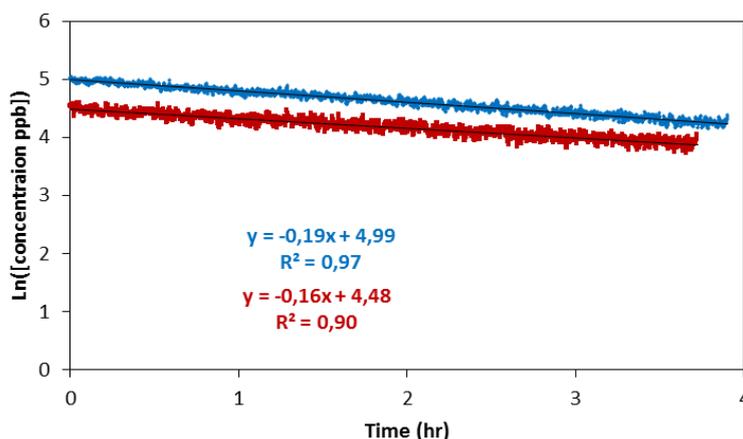


Figure II- 11 : Evolution of $\ln([acetone])$ and $\ln([toluene])$ as a function of time in the experimental room IRINA ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH = 55\%$).

The obtained values of acetone and toluene decay rates are respectively 0.19 and 0.16 hr⁻¹. Compared to CO₂ which is characterized by a decay rate of 0.16 hr⁻¹ for the considered experiment, acetone decay is 18 % higher than CO₂ decay, thus it can be suggested that acetone get moderately adsorbed on the room walls along its natural decay. Indeed, it is not possible to conclude about VOC uptake on the walls when the discrepancy between both rates does not exceed at least 20 %. In terms of inner sinks and sources, the walls of the experimental room act as slight sinks however, the phenomenon remains very close to experimental uncertainty related to VOC injection protocol in such a large experimental chamber. The contrast between the volume of the chamber and the volume of injected liquid VOC combined with the low gaseous concentrations of VOCs lead to a maximum uncertainty of ca. 20 %. Therefore, it is possible to conclude that the decrease of VOC concentrations in the experimental room are largely contributed by the natural air renewal of the room and remain poorly impacted by the wall sink effect for acetone and toluene. This point has been assessed on a larger diversity of VOCs in the following.

Assessment of wall sink effect on different VOCs

Since the wall sink effect is a heterogeneous process that relies on the interaction between injected VOCs and surfaces available in the room, it is important to evaluate whether this phenomenon is significant or not on a wider range of VOC than solely toluene and acetone, i.e. with contrasted structures and polarities. Therefore, six different VOCs (isopropanol, acetone, acetaldehyde, decane,

toluene and benzene) are injected into the room along with CO₂. These VOCs are representative of (i) carbonyls, alcohols, aliphatic hydrocarbons, and aromatics compounds and (ii) indoor VOC diversity. VOCs are monitored by SIFT-MS. Both, theoretical and quantified, maximal concentrations of each VOC are reported in Tableau II- 18.

Tableau II- 18 : List of VOCs injected into the experimental room, theoretical maximum concentrations and maximum monitored concentrations are reported

VOCs	Theoretical maximum concentration (ppb)	Monitored maximum concentration (ppb)
Acetaldehyde	100	110 ± 10
Acetone	100	115 ± 5
Benzene	50	55 ± 5
Decane	100	90 ± 5
Isopropanol	100	80 ± 10
Toluene	50	54 ± 5

The mono-exponential decay curves of each VOC have been used to determine their individual renewal rates. The obtained decay values are compared with CO₂ decay rate and reported in Figure II- 12. Obtained results show that despite the contrasted structures and physico-chemical properties of the VOCs, their decay rates remain close to the natural air renewal rate of the room. For example, benzene decay rate is only 6% higher than CO₂ decay rate and isopropanol is 18% higher. Therefore, it can be suggested that the loss of VOCs to the walls is slightly variable from one VOC to another, nevertheless and, above all, it does not exceed 20% of the natural air renewal rate of the room indicating that no significant sink effect may impact VOC decay in the experimental room.

Moreover, surface emission rates were evaluated after 14 months of experiments to assess emission rates evolution with time. Emission rates were solely measured for formaldehyde and acetaldehyde with respective values of 0.0011 and 0.0097 $\mu\text{gm}^{-2}\text{hr}^{-1}$. These emission rates are lower than the ones measured when the room was first implemented. Therefore, it can be concluded (i) the slight emissions from wall has naturally declined with time limiting further their contributions to VOC background levels and (ii) uptakes of injected VOC on the inner surface of IRINA are limited.

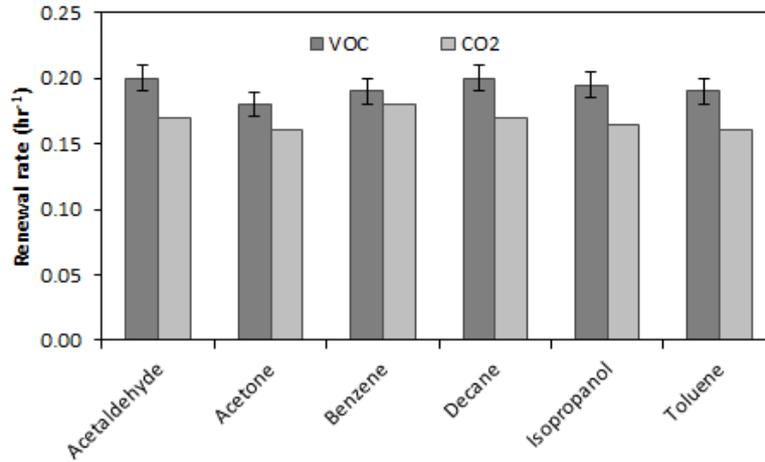


Figure II- 12 : Comparison of individual decay rates of six different VOCs with tracer CO₂ decay rate. All VOCs are individually injected along with CO₂ under identical operating conditions (T=20°C, RH=55%).

3.4.7 Modelling VOC natural decay in IRINA

Over the last 30 years, several IAQ models have been developed to predict indoor air pollutant concentrations. At the beginning, models were basic such as Tichenor’s model [55], developed in the 90th. This model takes into account only three parameters (i) the emission chamber data, (ii) the air renewal rate and (iii) pollutant homogeneous and heterogeneous dynamic in indoor environment. Recently, new models have been developed in order to better understand the main contributions of the physical and chemical processes to pollutant concentrations. One of the most recent models is the new INCA (INteraction with Chemistry and Aerosols)-Indoor model developed in 2015 [22]. The new INCA-Indoor model takes into account not only emissions, gaseous photochemistry and air pollutant deposition but also, sorption processes, heterogeneous reactions at surface of materials and the air exchange rate. This model proposes that the global decay rate of any VOC can be described as reported in Equation II- 1:

$$\text{Equation II- 1 : } \frac{d[X]}{dt} = -\frac{d[X]_{Out}}{dt} + \frac{d[X]_E}{dt} + \frac{d[X]_{Hom}}{dt} + \frac{d[X]_{Het}}{dt} - \frac{d[X]_D}{dt} - \frac{d[X]_{ads}}{dt} + \frac{d[X]_{des}}{dt}$$

[X]: concentration of species X in the room; [X]_{out} : concentration of X removed by the air renewal rate; [X]_E: emission of species X from material; [X]_{Hom}: concentration of X driven by homogeneous reactions; [X]_{Het}: concentration of X driven by heterogeneous reactions; [X]_D: concentration of X removed by deposition on the surfaces; [X]_{ads}: concentration of X lost by adsorption; [X]_{des}: and concentration of X driven by desorption phenomenon.

(i) Air exchange :

The removal of species X due to air exchange rate is treated as a function of the ventilation flow “Q” (m³.hr⁻¹), and the volume of the room (m³) as reported in Equation II- 2:

$$\text{Equation II- 2 : } \frac{d[X]_{Out}}{dt} = \frac{Q}{V} \cdot [X]$$

As a result for IRINA the removal of species X due to air exchange rate can be written as Equation II- 3 :

$$\text{Equation II- 3 : } \frac{d[X]_{Out}}{dt} = -k_n \cdot [X], \text{ with } k_n: \text{ air exchange rate of the room (hr}^{-1}\text{)}.$$

(ii) Emission :

As previously discussed (cf. 3.4.3), IRINA wall emissions are only detectable for formaldehyde and acetaldehyde. On a 3.5 hr time span, these emissions respectively contribute to 3 and 0.58 ppb in the experimental room gas phase. These contributed concentrations are at least 10 times lower than formaldehyde and acetaldehyde background concentrations level in IRINA (cf. 0). Thus, emissions phenomena in IRINA do not significantly impact the concentration of species X. Therefore, the term $\frac{d[X]_E}{dt}$ can be neglected.

(iii) Homogenous and heterogeneous chemistry:

As shown in section 0 and 3.4.5, O₃, NO_x and particle levels in IRINA are low and subsequently not sufficient to induce significant chemical processes. Moreover, VOC decays are close to CO₂ decays (cf. 3.4.1) therefore it can be assumed that neither homogeneous nor heterogeneous chemistry is taking place in IRINA which would fasten their decays. Thus, terms $\frac{d[X]_{Hom}}{dt}$ and $\frac{d[X]_{Het}}{dt}$ are not significant in the VOCs dynamic description in IRINA.

(iv) Deposition processes:

The only sink areas in IRINA are walls. As previously discussed, the assessment of wall sink effect on VOC decays (cf. 3.4.6, assessment of wall sink effect on different VOCs) confirmed that the decays of VOC are coherent to CO₂ decays indicating that natural air renewal is the main contributor in VOC decay process and deposition losses are insignificant as a result, $\frac{d[X]_D}{dt}$ can be neglected.

(v) sorption processes:

Sorption processes are described through (i) k_a the adsorption constant (cm.s⁻¹) of X on a material *m*, and (ii) the desorption constant k_d (s⁻¹) of X from a material *m*. Sorption process may result in a surface concentration of X denoted as [X]_m in Equation II- 4:

$$\text{Equation II- 4 : } \frac{d[X]_s}{dt} = \frac{d[X]_{ads}}{dt} - \frac{d[X]_{des}}{dt} = k_a [X] - k_d [X]_m$$

As previously shown (c.f. 3.4.6, assessment of wall sink effect on different VOCs), the comparison of emission results before and after 14 months of experiments evidence a decreasing trend in emitted species. Moreover, measured emission rates remain low and subsequently poorly contributing to gas

phase concentrations. Furthermore, VOC and CO₂ decays are close. Therefore, it can be suggested that the adsorption of VOC on the walls is insignificant. In addition, background levels of VOC in IRINA are very reproducible thus, no desorption phenomena occur in IRINA. Since both, adsorption and desorption, phenomena in IRINA are insignificant thus, $\frac{d[X]_s}{dt}$ can be neglected in the description of VOC dynamic.

Based on above discussed points, VOC decays in IRINA are predominantly contributed by the air exchange rate of the room. Thus, VOC decay can be described by Equation II- 5 :

$$\text{Equation II- 5 : } \frac{d[X]}{dt} = -k_n \cdot [X]$$

The integration of Equation II- 5 leads to Equation II- 6:

$$\text{Equation II- 6 : } \ln[X] = -k_n \cdot t + \ln[X_0]$$

3.5 Points de validation complémentaires de la pièce IRINA

Outre les points de validation intégrés à l'article publié dans Chemical Engineering Journal [21], deux points de validation complémentaires ont été réalisés au cours de la mise en œuvre de la pièce expérimentale IRINA afin de consolider les résultats. Les points de validation complémentaires portent sur l'influence (i) de la concentration initiale en COV et (ii) de l'humidité relative sur les taux de déclin naturel des COV au sein de la pièce.

- Effet de la concentration initiale sur le déclin naturel

L'ensemble des études associées au traitement des matrices air intérieur spécifiques sont réalisées dans IRINA avec pour cible les concentrations en COV spécifiques présentées dans le paragraphe 2. Néanmoins, les concentrations injectées dans la pièce peuvent être supérieures à celles initialement prévues lors de la définition de ces matrices ou présenter une certaine variabilité (Tableau II- 7 à Tableau II- 11) en raison de contraintes techniques et expérimentales. Ainsi, afin de permettre des comparaisons fiables entre les différentes séries expérimentales, il a été nécessaire de mener une étude sur l'effet de la concentration initiale d'un COV sur son déclin naturel. Cette étude a été réalisée pour l'acétaldéhyde et le formaldéhyde car ces deux composés sont les composés communs entre les différentes matrices. Les concentrations de ces deux espèces ont été variées entre 50 et 350 ppb, gamme de concentration sur laquelle les concentrations en COV ont été variées au cours de ces travaux de thèse. Les résultats de cette étude sont présentés dans la Figure II- 13 (a). Comme le montre la Figure II- 13, les taux de déclin naturels du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde sont indépendants de leurs concentrations initiales. De plus, ces composés présentent des déclinés naturels très proches avec un déclin naturel moyen de 0,31 hr⁻¹ et une variation limitée à 10 % entre l'ensemble des déclinés déterminés.

- Effet de l'humidité relative sur le déclin naturel

L'humidité relative dans la pièce IRINA, même si elle est contrôlée et maintenue entre 50 et 60 %, pourrait avoir un impact sur les composés présentant une hydrophilie ou une hydrophobie particulière tels que le formaldéhyde et l'acétaldéhyde connus pour leur propriétés hydrophiles. L'influence de l'humidité relative sur le déclin naturel de ces deux composés a donc été spécifiquement étudiée. L'étude est réalisée sur un intervalle d'humidité relative large mais pouvant être rencontrée dans les environnements intérieurs réels, i.e. entre 30 et 70 % RH. Les résultats correspondants à cette étude sont présentés dans la Figure II- 13 (b). La Figure II- 13 (b) met en évidence que l'humidité relative ne présente pas d'effet significatif sur les taux déclin naturels du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde. Le déclin naturel moyen pour ces deux composés est de $0,30 \text{ hr}^{-1}$ avec une variation de 9 % entre les différents déclins naturels observés.

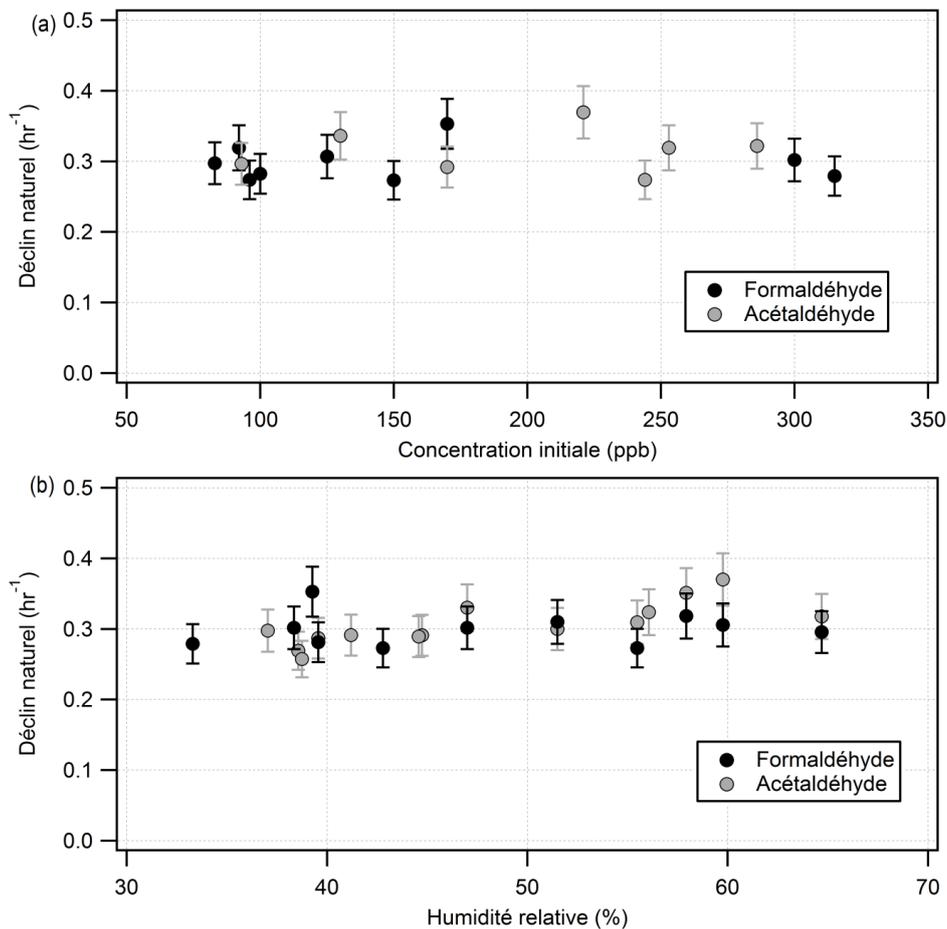


Figure II- 13 : Variation des déclins du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde en fonction de la concentration initiale (ppb) (a) et de l'humidité relative (%) (b) ($T= 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$)

4 Protocole expérimental

La Figure II- 14 représente le protocole expérimental suivi pour l'étude de l'ensemble des cinq matrices synthétiques types de l'air intérieur au sein de la pièce expérimentale IRINA. Le protocole comporte 6 phases :

- une première phase de stabilisation de la pièce,
 - deux phases de mesure de niveaux de blanc de pièce en présence des systèmes de traitement éteints et allumés
 - une phase d'injection et de stabilisation de la matrice et/ou du CO₂
 - une phase de suivi des espèces injectées :
- Pour les COV : SIFT-MS, prélèvement sur cartouches Carbotrap 202 et derivatisation sur cartouches DNPH
- Pour le CO₂ : sonde de mesure
- une dernière phase de maintenance de la pièce IRINA

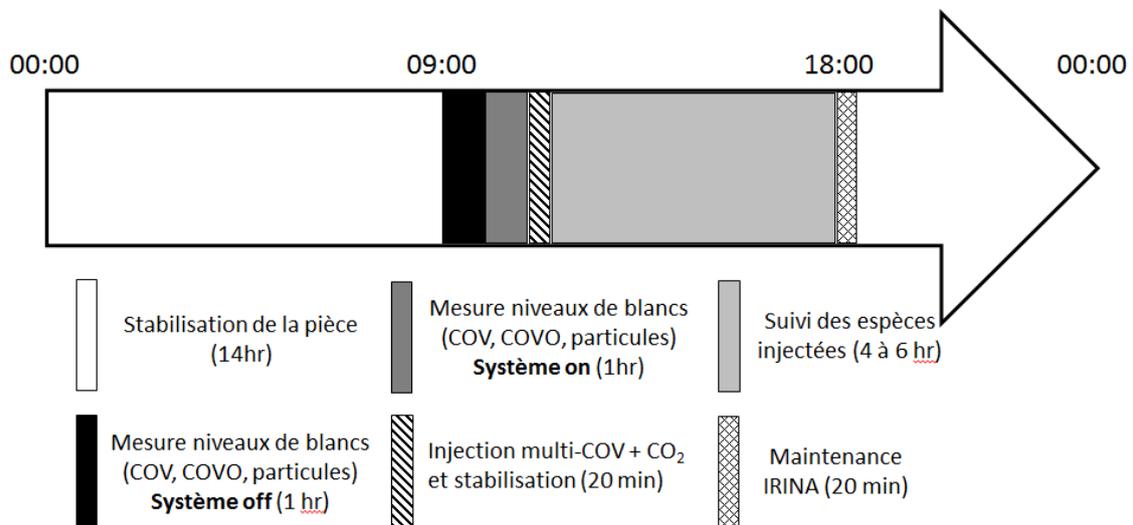


Figure II- 14 : protocole expérimental type d'une injection de matrice type au sein d'IRINA

5 Bilan du Chapitre II

Sur la base de recensement des systèmes de traitement d'air effectué et des essais réalisés suivant la norme XP B 44 013, deux dispositifs commerciaux de traitement d'air ont été identifiés et sélectionnés pour la suite de ces travaux: (i) Le Système-1 qui repose uniquement sur la photocatalyse et qui opère à un débit de 48 m³.hr⁻¹ et (ii) le Système-2 qui combine l'adsorption sur charbon actif à la photocatalyse et opère à un débit de 33 m³.hr⁻¹. Ces dispositifs de traitement présentent des spécifications commerciales et des performances suivant la norme XP B 44 013 qui sont proches ; néanmoins ils se distinguent nettement dans leur conception.

Considérant la diversité des compositions rencontrées en air intérieur, cinq matrices gazeuses représentatives de différents environnements intérieurs ont été définies : (1) air intérieur « standard », (2) air intérieur « zone urbaine », (3) air intérieur « air hospitalier », (4) air intérieur « bâtiment bois » et (5) air intérieur « produits ménagers » face auxquelles, les performances des deux dispositifs d'intérêt sont évaluées.

L'objectif de ces travaux étant d'étudier les dispositifs de traitement d'air dans les conditions les plus proches de la réalité, une pièce expérimentale 40 m³, nommée IRINA (Innovative Room for Indoor Air studies), a été développée et validée.

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

- choix des matériaux de revêtement permettant d'éviter les puits et les sources de COV,
- mode de fonctionnement et taux de renouvellement d'air,
- dispositif de génération des COV,
- dispositif d'homogénéisation des concentrations en COV,
- mesure continue et régulation de la température et de l'humidité,
- dispositifs de prélèvement et d'analyse online/offline des phases gazeuse et particulaire.

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

- caractérisation du taux de renouvellement d'air naturel (via CO₂) : une carte de contrôle est établie et mise à jour régulièrement durant les trois années de thèse. Le taux de renouvellement (0,3 hr⁻¹) permet le suivi des COV d'intérêt sur une durée d'environ 4 hr,
- carte de contrôle des niveaux de blancs en COV et taux de renouvellement d'air: une carte de contrôle est établie et mise à jour régulièrement durant les trois années de thèse,
- homogénéité des concentrations initiales en COV injectés,
- caractérisation des taux de disparition des COV injectés seuls ou en mélange,
- influence de la concentration initiale et de l'humidité relative sur le taux de renouvellement naturel des COV.

Sur la base des développements et des validations effectués, la pièce IRINA apparaît comme un dispositif expérimental adapté à l'étude de l'air intérieur à une échelle réelle, avec un contrôle et un suivi des principaux paramètres physiques et chimiques.

Références du chapitre II

- [1] AFNOR, Norme XP B 44-013 Méthode d'essais et d'analyse pour la mesure d'efficacité de systèmes photocatalytiques pour l'élimination des composés organiques volatils (COV) / odeurs dans l'air intérieur en recirculation. 2009.
- [2] Herrmann, J.M., *Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems*. Catalysis Today, 1995. **24**(1-2): p. 157-164.
- [3] TERA-Environnement, *Rapport d'essais, Affaire N°14-EM-5118-03*, 23 septembre 2014.
- [4] TERA-Environnement, *Rapport d'essais, Affaire N°14-EM-5118-01 et -02*. 31 juillet 2014.
- [5] TERA-Environnement, *Rapport d'essais, Affaire N°14-EM-5118-04*. 18 septembre 2014.
- [6] Maquin, B., et al., *Mineral fibre provided with microporous or mesoporous coating*, 2003, Google Patents.
- [7] <http://www.biowindgroup.com/>.
- [8] Kirchner, S., et al., *Campagne Nationale Logements : Etat de la Qualité de l'Air dans les Logements Français, Rapport Final de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI)*, 2007.
- [9] Courtois, B., et al., *INRS – Note Documentaires 2239*. 2005: p. 45-62.
- [10] Cassadou, S., et al., *Direction Générale de la Santé*. 2004: p. 71.
- [11] Berrube, A., et al., *La qualité de l'air intérieur dans les Hopitaux*. Air Pur, 2011. **80**: p. 31-8.
- [12] Guillard, C., et al., *Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis*. Comptes Rendus Chimie, 2008. **11**(1-2): p. 107-113.
- [13] Marlet, C., et al., *Les monoterpènes : sources et implications dans la qualité de l'air intérieur*. Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement, 2011. **15**(4): p. 611-622.
- [14] Campagnolo, D., et al., *VOCs and aldehydes source identification in European office buildings - The OFFICAIR study*. Building and Environment, 2017. **115**: p. 18-24.
- [15] Nazaroff, W.W., et al., *Cleaning products and air fresheners: exposure to primary and secondary air pollutants*. Atmospheric Environment, 2004. **38**(18): p. 2841-2865.
- [16] Wolkoff, P., et al., *Formation of Strong Airway Irritants in Terpene/Ozone Mixtures*. Indoor Air, 2000. **10**(2): p. 82-91.
- [17] Fick, J., et al., *A study of the gas-phase ozonolysis of terpenes: the impact of radicals formed during the reaction*. Atmospheric Environment, 2002. **36**(20): p. 3299-3308.
- [18] Chen, X., et al., *A chamber study of secondary organic aerosol formation by limonene ozonolysis*. Indoor Air, 2010. **20**(4): p. 320-328.
- [19] Ourrad, H., et al., *Limonene photocatalytic oxidation at ppb levels: Assessment of gas phase reaction intermediates and secondary organic aerosol heterogeneous formation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **168-169**(0): p. 183-194.
- [20] Nicolas, M., et al., *Activités domestiques et qualité de l'air intérieur: émissions, réactivité et produits secondaires*. 2013.
- [21] Harb, P., et al., *The 40m3 Innovative experimental Room for INdoor Air studies (IRINA): Development and validations*. Chemical Engineering Journal, 2016. **306**: p. 568-578.
- [22] Mendez, M., et al., *Assessment of the impact of oxidation processes on indoor air pollution using the new time-resolved INCA-Indoor model*. Atmospheric Environment, 2015. **122**: p. 521-530.
- [23] Fiedler, N., et al., *Health Effects of a Mixture of Indoor Air Volatile Organics, Their Ozone Oxidation Products, and Stress*. Environmental Health Perspectives, 2005. **113**(11): p. 1542-1548.
- [24] Billionnet, C., et al., *Quantitative assessments of indoor air pollution and respiratory health in a population-based sample of French dwellings*. Environmental Research, 2011. **111**(3): p. 425-434.
- [25] Anses/ABM/CSTB, *Étude exploratoire du coût socio-économique des polluants de l'air intérieur*, N. 2011-CRD-11, Editor 2014.

- [26] Shin, S.H., et al., *Volatile organic compound concentrations, emission rates, and source apportionment in newly-built apartments at pre-occupancy stage*. *Chemosphere*, 2012. **89**(5): p. 569-578.
- [27] Ongwandee, M., et al., *Investigation of volatile organic compounds in office buildings in Bangkok, Thailand: Concentrations, sources, and occupant symptoms*. *Building and Environment*, 2011. **46**(7): p. 1512-1522.
- [28] de Gennaro, G., et al., *Indoor and outdoor monitoring of volatile organic compounds in school buildings: Indicators based on health risk assessment to single out critical issues*. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2013. **10**(12): p. 6273-6291.
- [29] Baek, S.-O., et al., *Characterization of trace organic compounds associated with aged and diluted sidestream tobacco smoke in a controlled atmosphere—volatile organic compounds and polycyclic aromatic hydrocarbons*. *Atmospheric Environment*, 2004. **38**(38): p. 6583-6599.
- [30] Lee, S.-C., et al., *Characteristics of emissions of air pollutants from burning of incense in a large environmental chamber*. *Atmospheric Environment*, 2004. **38**(7): p. 941-951.
- [31] Vu-Duc, T., et al., *Sidestream tobacco smoke constituents in indoor air modelled in an experimental chamber— Polycyclic aromatic hydrocarbons*. *Environment International*, 1989. **15**(1–6): p. 57-64.
- [32] Lee, S.-C., et al., *Characterization of VOCs, ozone, and PM10 emissions from office equipment in an environmental chamber*. *Building and Environment*, 2001. **36**(7): p. 837-842.
- [33] Guo, H., et al., *Evaluation of emissions of total volatile organic compounds from carpets in an environmental chamber*. *Building and Environment*, 2004. **39**(2): p. 179-187.
- [34] Langer, S., et al., *Ultrafine particles produced by ozone/limonene reactions in indoor air under low/closed ventilation conditions*. *Atmospheric Environment*, 2008. **42**(18): p. 4149-4159.
- [35] Huang, Y.-T., et al., *Environmental test chamber elucidation of ozone-initiated secondary pollutant emissions from painted wooden panels in buildings*. *Building and Environment*, 2012. **50**(0): p. 135-140.
- [36] Paulsen, D., et al., *Secondary Organic Aerosol Formation by Irradiation of 1,3,5-Trimethylbenzene-NO_x-H₂O in a New Reaction Chamber for Atmospheric Chemistry and Physics*. *Environmental Science and Technology*, 2005. **39**: p. 2668-2678.
- [37] Destailats, H., et al., *Key parameters influencing the performance of photocatalytic oxidation (PCO) air purification under realistic indoor conditions*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012. **128**(0): p. 159-170.
- [38] Uk Lee, B., et al., *Removal of fine and ultrafine particles from indoor air environments by the unipolar ion emission*. *Atmospheric Environment*, 2004. **38**(29): p. 4815-4823.
- [39] Moschandreas, D.J., et al., *Indoor air quality and the variable-air-volume/bypass filtration system: Chamber experiment*. *Environment International*, 1996. **22**(2): p. 149-158.
- [40] Miclo, T., *Structure renfermant un compartiment technique et une chambre de mesure pour les polluants de l'air libérés par un élément d'aménagement intérieur*, 2013: France.
- [41] Wei, W., et al., *A framework and experimental study of an improved VOC/formaldehyde emission reference for environmental chamber tests*. *Atmospheric Environment*, 2014. **82**: p. 327-334.
- [42] Isaxon, C., et al., *Realistic indoor nano-aerosols for a human exposure facility*. *Journal of Aerosol Science*, 2013. **60**(0): p. 55-66.
- [43] Hagerman, I., et al., *Effects on heart rate variability by artificially generated indoor nano-sized particles in a chamber study*. *Atmospheric Environment*, 2014. **88**(0): p. 165-171.
- [44] Sexton, K., et al., *Characterization of particle composition, organic vapor constituents, and mutagenicity of indoor air pollutant emissions*. *Environment International*, 1986. **12**(1–4): p. 351-362.
- [45] Arrhenius, K. *SP chambers: STORA*. SEVENTH FRAMEWORK PROGRAMME; Available from: <http://www.eurochamp.org/chambers/sp-chambers/index.html>.

- [46] Gunschera, J., et al., *Portable photocatalytic air cleaners: efficiencies and by-product generation*. Environmental Science and Pollution Research, 2015: p. 1-12.
- [47] Carter, W.P.L., et al., *Development of a Next-Generation Environmental Chamber Facility for Chemical Mechanism and VOC Reactivity Research*, 2005, United States Environmental Protection Agency.
- [48] Kuprov, R.Y., *Design and Characterization of a Human Exposure Chamber and Inversion Episodes in Salt Lake City, Utah in January/February of 2009*. 2009.
- [49] MICLO, T., *Removable and transportable container i.e.ISO container structure, for measuring emission of formaldehydes released in living space, has data storage and processing unit storing and processing data received by sensors*, in Espacenet, E.P. office, Editor 2013: France.
- [50] Smith, D., et al., *Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis*. Mass Spectrometry Reviews, 2005. **24**(5): p. 661-700.
- [51] Astm, E., *Standard test method for determining air change in a single zone by means of tracer gas dilution*. 2006.
- [52] Rizk, M., et al., *Fast sorption measurements of volatile organic compounds on building materials: Part 1 – Methodology developed for field applications*. Building and Environment, 2016. **99**: p. 200-209.
- [53] Gligorovski, S., et al., *Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (\bullet OH)*. Chemical Reviews, 2015. **115**(24): p. 13051-13092.
- [54] Kotzias, D., et al., *The INDEX project: critical appraisal of the setting and implementation of indoor exposure limits in the EU*. 2005.
- [55] Tichenor, B.A., et al., *Evaluating Sources of Indoor Air Pollution*. Journal of the Air & Waste Management Association, 1990. **40**(4): p. 487-492.

Liste des figures du chapitre II

Figure II- 1 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en $m^3 \cdot hr^{-1}$ déterminées pour chacun des COV suivant la norme XP B 44 013 en présence de chacun des systèmes de traitement testés (données obtenues et fournies par TERA-Environnement [3-5])..... 57

Figure II- 2 : Overview of the 40 m^3 experimental room showing dimensions, air conditioning system, sensors for constant monitoring of temperature, relative humidity and CO_2 concentration levels in the room, and instrumentation dedicated to injection, sampling and analysis of VOCs..... 69

Figure II- 3 : Evolution of (a) CO_2 concentration and (b) $\ln([CO_2])$ as function of time with an initial concentration of 5000 ppm in the experimental room IRINA ($T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ C$, $RH = 50 - 60 \%$). 73

Figure II- 4 : Variation of the natural air renewal rate in the experimental room IRINA over two years($T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ C$, $RH = 50 - 60 \%$). 74

Figure II- 5 : (a) Temperature temporal evolution in the experimental room for a set point of $20^\circ C$; (b) Temporal evolution of air relative humidity in the experimental room. 75

Figure II- 6 : Background concentration levels of measured VOC in the experimental room ($T = 20 \text{ }^\circ C$, $RH = 55 \%$) for carbonyl VOC (blue bars), and hydrocarbon VOCs (red bars) over a 1-year timespan.77

Figure II- 7 : Control chart of acetaldehyde background concentration levels measured in IRINA over a two year timespan..... 77

Figure II- 8 : Evolution of the particle background number size distribution in IRINA experimental room over 1 hr ($T = 20 \text{ }^\circ C$, $RH = 55 \%$) 78

Figure II- 9 : Evolution of toluene and acetone concentrations in IRINA experimental room as a function of time, monitored by SIFT-MS before, during and after VOC injection. Respective injection times are marked by arrows..... 79

Figure II- 10 : Toluene and acetone maximum concentrations in three different spots of the room, 150 seconds after their respective injections ($T = 20 \text{ }^\circ C$, $RH = 55 \%$)...... 80

Figure II- 11 : Evolution of $\ln([acetone])$ and $\ln([toluene])$ as a function of time in the experimental room IRINA ($T = 20 \text{ }^\circ C$, $RH = 55 \%$)..... 81

Figure II- 12 : Comparison of individual decay rates of six different VOCs with tracer CO_2 decay rate. All VOCs are individually injected along with CO_2 under identical operating conditions ($T=20^\circ C$, $RH=55\%$). 83

Figure II- 13 : Variation des déclinés du formaldéhyde et de l’acétaldéhyde en fonction de la concentration initiale (ppb) (a) et de l’humidité relative (%) (b) ($T= 20 \pm 1 \text{ }^\circ C$)..... 86

Figure II- 14 : protocole expérimental type d’une injection de matrice type au sein d’IRINA..... 87

Liste des tableaux du chapitre II

Tableau II- 1 : Synthèse des caractéristiques des épurateurs d'air photocatalytiques présents sur le marché en 2013.....	48
Tableau II- 2 : Liste des systèmes de traitement photocatalytiques retenus pour être testés suivant la norme XP B 44 013	53
Tableau II- 3 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en $m^3.hr^{-1}$ pour chacun des COV testés suivant la norme XP B 44 013 en présence du Système-1	54
Tableau II- 4 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en $m^3.hr^{-1}$ pour chacun des COV testés suivant la norme XP B 44 013 en présence du Système-2	54
Tableau II- 5 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en $m^3.hr^{-1}$ pour chacun des COV testés suivant la norme XP B 44 013 en présence du Système-3	55
Tableau II- 6 : Valeurs des CADR (Clean Air Delivery Rate) en $m^3.hr^{-1}$ pour chacun des COV testés suivant la norme XP B 44 013 en présence du Système-4	56
Tableau II- 7 : Composition initiale de la matrice gazeuse modèle air intérieur « standard »	60
Tableau II- 8 : Composition initiale de la matrice gazeuse modèle air intérieur « zone urbaine ».....	61
Tableau II- 9 : Composition initiale de la matrice gazeuse modèle «air hospitalier»	61
Tableau II- 10 : Composition initiale de la matrice gazeuse modèle « bâtiments bois »	62
Tableau II- 11: Composition initiale de la matrice gazeuse modèle « produits ménagers »	63
Tableau II- 12 : Experimental chamber volume distribution identified in the literature.....	65
Tableau II- 13 : Experimental chamber covering materials distribution as identified in the literature	66
Tableau II- 14 : Experimental chamber operating mode distribution identified in the literature	66
Tableau II- 15 : Experimental chamber pollutant generation techniques distribution identified in the literature.....	68
Tableau II- 16 : Detection limits (DL) of analytical instruments devoted to VOC analyses.....	72
Tableau II- 17 : Emission rates from IRINA walls before and after being coated with aluminum foil ($T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $RH = 50 - 60 \%$).....	76
Tableau II- 18 : List of VOCs injected into the experimental room, theoretical maximum concentrations and maximum monitored concentrations are reported.....	82

Chapitre III
Traitement des matrices gazeuses spécifiques

Sommaire du chapitre III

1	Etude du traitement des composés organiques volatils oxygénés légers et du toluène.....	99
1.1	Traitement des COVO légers	99
1.1.1	Déclins naturels des COVO légers	99
1.1.2	Traitement des COVO légers avec les dispositifs « neufs ».....	100
1.1.3	Traitement des COVO avec les systèmes vieillis et stabilisés.....	103
1.2	Traitement du toluène	104
1.3	Comparaison des valeurs de CADR des COVO légers et du toluène	105
1.4	Indice de performance	107
1.5	Bilan de l'étude du traitement individuel des COVO légers et du toluène	108
2	Etude de la matrice air intérieur « standard »	108
2.1	Traitement de la matrice « standard ».....	109
2.1.1	Détermination des déclins naturels des COV de la matrice « standard ».....	109
2.1.2	Détermination des déclins des COV de la matrice « standard » en présence des systèmes de traitement.....	109
2.2	Indices de performance déterminés pour les COV de la matrice « standard »	110
2.3	Etude de la formation de sous-produits lors du traitement de la matrice « standard »	111
2.4	Comparaison du traitement de la matrice « standard » entre enceinte expérimentale de 1 m ³ et pièce expérimentale de 40 m ³	112
2.4.1	Valeurs CADR obtenus dans l'enceinte de 1 m ³ et la pièce expérimentale de 40 m ³ .	112
2.4.2	Formation de sous-produits observée dans l'enceinte de 1 m ³ et la pièce expérimentale de 40 m ³	113
2.5	Evaluation des performances des systèmes vis-à-vis de la matrice « standard » , sur une journée de fonctionnement	114
2.6	Bilan de la matrice « standard ».....	116
3	Etude de la matrice air intérieur « zone urbaine ».....	117
3.1	Traitement de la matrice « zone urbaine ».....	117
3.1.1	Détermination des déclins naturels des COV de la matrice « zone urbaine »	117
3.1.2	Détermination des déclins des COV de la matrice « zone urbaine » en présence des systèmes de traitement.....	118
3.2	Indices de performance déterminés pour les COV de la matrice « zone urbaine »	120
3.3	Etude de la formation des sous-produits lors du traitement de la matrice « zone urbaine »	121
3.4	Comparaison entre matrice « zone urbaine » et matrice « standard »	122
3.5	Bilan de la matrice « zone urbaine »	123

4	Traitement de la matrice air intérieur « hospitalier »	124
4.1	Traitement de la matrice « air hospitalier »	124
4.1.1	Détermination des déclins naturels des COV de la matrice « air hospitalier »	124
4.1.2	Détermination des déclins des COV de la matrice « air hospitalier » en présence des systèmes de traitement	125
4.2	Indices de performance déterminés pour les COV de la matrice « air hospitalier »	126
4.3	Etude de la formation de sous-produits lors du traitement de la matrice « air hospitalier »	127
4.4	Comparaison de la matrice « air hospitalier » avec la matrice « standard »	128
4.5	Bilan de la matrice « air hospitalier »	129
5	Etude de la matrice air intérieur « bâtiment bois »	130
5.1	Traitement de la matrice « bâtiments bois »	130
5.1.1	Détermination des déclins naturels des COV de la matrice « bâtiments bois »	130
5.1.2	Détermination des déclins des COV de la matrice « bâtiments bois » en présence des systèmes de traitement	131
5.2	Indices de performance déterminés pour les COV de la matrice « bâtiment bois »	131
5.3	Etude de la formation de sous-produits lors du traitement de la matrice « bâtiment bois »	132
5.4	Comparaison de la matrice bâtiment bois avec la matrice « standard »	133
5.5	Bilan de la matrice « bâtiments bois »	134
6	Etude de la matrice air intérieur « produits ménagers »	135
6.1	Traitement de la matrice « produits ménagers »	135
6.1.1	Détermination des déclins naturels des COV de la matrice « produits ménagers »	135
6.1.2	Détermination des déclins des COV de la matrice « produits ménagers » en présence des systèmes de traitement	136
6.2	Indices de performance déterminés pour les COV de la matrice « produits ménagers »	137
6.3	Etude de la formation de sous-produits lors du traitement de la matrice « produits ménagers »	137
6.4	Comparaison de la matrice produit ménager avec la matrice « standard »	138
6.5	Bilan de la matrice « produits ménagers »	139
7	Bilan du chapitre III	140
	Références du chapitre III	146
	Liste des figures du chapitre III	148
	Liste des tableaux du chapitre III	150

Dans le cadre de ces travaux de thèse, cinq matrices spécifiques ont été définies. Les résultats présentés dans ce chapitre visent à étudier le comportement des dispositifs de traitement sélectionnés vis à vis de chacune de ces cinq matrices types dans des conditions proches de l'air intérieur. Néanmoins, des composés organiques volatils oxygénés (COVO) de faibles masses molaires tels que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone sont non seulement des polluants primaires de l'air intérieur, intégrés à plusieurs des matrices spécifiques, mais aussi des polluants secondaires potentiellement formés lors de l'oxydation photocatalytique de nombreux COV. Il apparaît donc nécessaire d'étudier dans un premier temps le traitement de ces composés, injectés individuellement dans IRINA, afin de pouvoir interpréter, par la suite, les résultats des matrices typiques de l'air intérieur. En complément de ces COVO, une étude individuelle du toluène est réalisée. En effet, ce composé offre un comportement contrasté puisqu'il n'est jamais détecté en tant qu'espèce secondaire, c'est-à-dire formé par un processus d'oxydation des COV typiques de l'air intérieur. Ainsi, le toluène peut être considéré comme un composé de référence, typiquement primaire et son comportement individuel est donc aussi étudié dans la première partie de ce chapitre.

Après avoir renseigné le comportement des deux systèmes de traitement face au formaldéhyde, à l'acétaldéhyde, à l'acétone et au toluène, considérés individuellement, les études des matrices gazeuses définies dans le cadre de cette thèse sont présentées et discutées successivement.

1 Etude du traitement des composés organiques volatils oxygénés légers et du toluène

Dans un premier temps, les déclinés naturels des COV individuels sont déterminés au sein de la pièce expérimentale IRINA. Dans un deuxième temps l'étude des performances des dispositifs face aux injections individuelles du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, de l'acétone et du toluène est réalisée. Les performances d'élimination des COV primaires ainsi que les performances en termes de formation de sous-produits de dégradation sont discutées.

1.1 Traitement des COVO légers

1.1.1 Déclinés naturels des COVO légers

Dans un premier temps, les déclinés naturels du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et de l'acétone injectés individuellement dans la pièce IRINA sont déterminés. Chacune des études est réalisée sur une reproduction de sept expériences distinctes, sur une durée de l'ordre de deux semaines. Le but est d'évaluer la reproductibilité de ces déclinés et d'évaluer les pertes éventuelles de ces COVO sur les parois d'IRINA. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau III- 1.

Tableau III- 1 : Déclins naturels des COVO dans IRINA et déclin naturel de CO₂ (T°C = 23 ± 1 °C ; RH = 50-60 %)

COVO	Déclin COVO (hr ⁻¹)	Déclin CO ₂ (hr ⁻¹)	Ecart par rapport au CO ₂ (%)
Formaldéhyde	0,27 ± 0,04		10
Acétaldéhyde	0,35 ± 0,001	0,30 ± 0,10	17
Acétone	0,34 ± 0,02		13

Les concentrations injectées pour chacun des COVO au sein de la pièce expérimentale IRINA ont été variées entre 100 et 350 ppb. Les déclins naturels déterminés pour les trois COVO présentent un écart limité à 14 %. Le coefficient de variation calculé sur la reproduction des sept expériences de détermination des déclins naturels est de 5% pour l'acétaldéhyde et l'acétone et 15% pour le formaldéhyde. L'adsorption de ces composés aux parois de la pièce IRINA est évaluée en comparant les taux de déclins naturels des COVO au taux de déclin du CO₂ [1]. Les écarts par rapport au taux de déclin de CO₂ sont inférieurs à 17 % pour l'ensemble de ces composés, il donc est possible de considérer qu'il n'y a pas de perte significative de ces composés aux parois d'IRINA (Tableau III- 1).

1.1.2 Traitement des COVO légers avec les dispositifs « neufs »

Une étude des performances des deux systèmes « neufs », i.e. systèmes qui n'ont pas fonctionné auparavant, a été réalisée vis-à-vis des COVO injectés individuellement. Chacun des systèmes est placé individuellement dans la pièce IRINA et les déclins de chaque COVO en présence des systèmes sont déterminés sur trois reproductions d'expérience. Les coefficients de variations des taux de déclin sont inférieurs à 8 %, les essais sont donc reproductibles. Néanmoins, les déclins déterminés en présence des dispositifs correspondent aux déclins globaux, c'est à dire incluant les déclins naturels et les déclins correspondant aux traitements. Afin de permettre une meilleure comparaison des traitements des deux systèmes les déclins des COVO sont présentés dans la Figure III- 1 en distinguant (i) la contribution des déclins naturels et (ii) la contribution liée au traitement par les systèmes. Le Système-1 montre une efficacité de traitement supérieure par rapport au Système-2. Cette efficacité supérieure est comparable pour le traitement du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et de l'acétone. Comme le montre la Figure III- 1, le Système-2 n'a montré aucune efficacité dans le traitement du formaldéhyde. De plus le Système-1 est 7 fois plus performant que le Système-2 dans le traitement de l'acétaldéhyde. En revanche, les performances des deux systèmes sont comparables pour ce qui concerne le traitement de l'acétone.

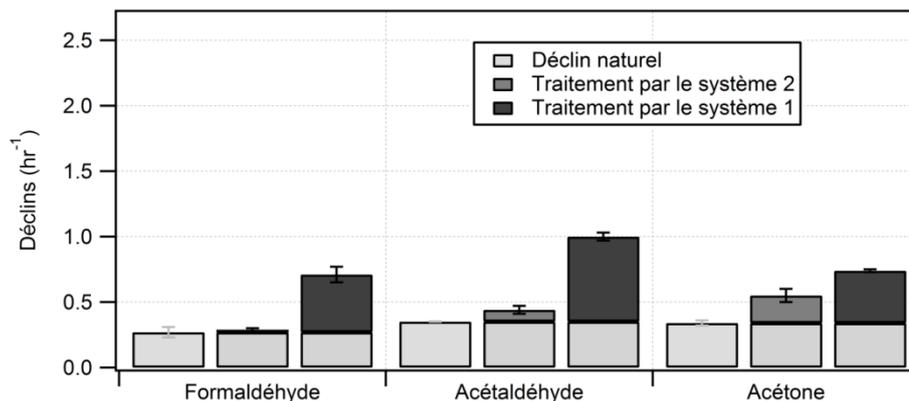


Figure III- 1 : Déclins naturels et en présence de chaque système de traitement des COVO injectés individuellement dans IRINA (T = 20 °C, RH = 50-60 %). Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types entre différentes reproductions d'expérience.

L'absence de traitement du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde par le Système-2 peut être liée à :

- Un traitement photocatalytique défavorable de ces composés :

En 2015, F. Batault et al. [2] ont étudié l'adsorption de l'acétaldéhyde sur TiO₂ en conditions sèches et humides. Cette étude a montré que sous 50 % HR l'adsorption de l'acétaldéhyde sur le TiO₂ est un processus d'adsorption principalement physique et totalement réversible. Ainsi, dans nos conditions expérimentales, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde seraient faiblement adsorbés sur TiO₂ dans le Système-2 comme dans le Système-1. La différence de traitement photocatalytique entre les deux systèmes serait donc liée à (i) un temps de résidence limité à 0.01 s (Cf. chapitre III 1.5) et une masse disponible de TiO₂ de seulement 2,4 g pour le Système-2 alors que le temps de résidence au contact du média photocatalytique est de 0,33 s pour le Système-1 et que celui-ci offre par ailleurs 6,4 g de TiO₂. Par conséquent, le traitement photocatalytique de ces composés serait défavorable du fait des conditions expérimentales et de la configuration du Système-2.

- Une adsorption défavorable de ces composés sur le charbon actif :

En 2011, E.M. Carter et al. [3] ont étudié l'isotherme d'adsorption du formaldéhyde sur trois types de charbon actif dans la gamme de 0 à 35 ppm. Cette étude a montré que, contrairement aux composés organiques modérément hydrophobes, le comportement du formaldéhyde, qui est un composé organique très polaire, est différent. En effet, les isothermes d'adsorption des composés organiques modérément hydrophobes sur le charbon actif suit un processus d'adsorption de type I selon le système de classification isotherme IUPAC (Figure III- 2), caractérisé par une courbe d'adsorption concave, augmentant fortement aux faibles pressions partielles et approchant une valeur limite quand la pression de saturation est atteinte. En revanche, le formaldéhyde présente une courbe d'adsorption sigmoïdale caractéristique des isothermes de type V (Figure III- 2). Ces isothermes se développent pour les adsorbats dont les interactions adsorbant-adsorbat sont faibles pour les pressions partielles les plus basses, mais augmentent à des pressions partielles plus élevées une fois que la condensation capillaire a lieu.

Dans notre cas d'étude, les aldéhydes légers sont présents dans une atmosphère humide (50-60% HR) à des concentrations limitées à une centaine de ppb. De plus, le temps de résidence de ces composés avec le média du Système-2 et notamment le charbon actif est limité à 0.05 s (Cf. chapitre II 1.5), l'adsorption du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde sur le charbon actif est donc défavorable dans nos conditions expérimentales.

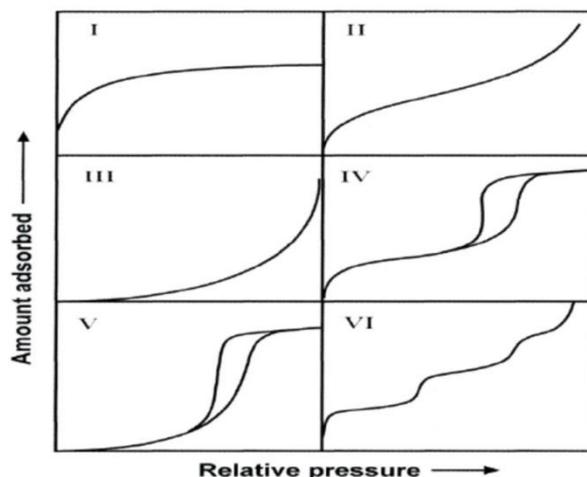


Figure III- 2 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption [4]

Les performances du Système-2 restent néanmoins significatives vis-à-vis de l'acétone. Malgré une adsorption défavorable sur charbon actif, l'acétone est certainement plus sensible au traitement photocatalytique :

- Un traitement photocatalytique favorable de l'acétone :

En 2014, C. Barakat et al. [5] ont étudié l'adsorption de l'acétone sur TiO_2 . Malgré des conditions humides, une fraction significative d'acétone irréversiblement adsorbée à la surface de TiO_2 subsiste, suggérant que même pour des vitesses de passage élevées de l'effluent à travers le média, l'acétone reste prompte à s'adsorber sur TiO_2 et donc à être traitée par photocatalyse.

- Une adsorption défavorable de l'acétone sur le charbon actif :

En 1994, M.P. Cal et al. [6] ont étudié l'isotherme d'adsorption de l'acétone sur charbon actif dans la gamme 10 - 1000 ppm. Cette étude a montré que l'adsorption de l'acétone sur le charbon actif dépend fortement de la concentration de ce composé. Elle est favorisée pour les concentrations les plus élevée, i.e. proche de 1000 ppm. Cependant, la concentration en acétone injectée dans IRINA reste limitée à une centaine de ppb suggérant une adsorption très limitée de l'acétone sur le charbon actif présent dans le Système-2.

1.1.3 Traitement des COVO avec les systèmes vieilliss et stabilisés

Une seconde étude des performances des deux systèmes photocatalytiques vis-à-vis du traitement du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde a été réalisée sur les systèmes ayant fonctionnés une dizaine d'heure par mois sur une durée de 6 mois. L'objectif est d'étudier l'évolution des performances des systèmes de traitement, en fonction de leur âge, vis-à-vis de ces deux composés qui rentrent dans la composition des cinq matrices proposées. Les résultats sont représentés dans la Figure III- 3 . Comme le montre cette figure, les deux systèmes gagnent significativement en performances après vieillissement de 6 mois vis-à-vis de l'élimination du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde.

Deux hypothèses peuvent expliquer ce gain en performance par les deux systèmes :

- Les émissions liées aux matériaux constituant les deux dispositifs de traitement sont épuisées. Par conséquent, la charge totale en COV à traiter par les dispositifs a diminué ce qui entraîne une meilleure performance.
- Les médias sont régénérés au cours du fonctionnement des dispositifs pendant les premiers 6 mois, ainsi une meilleure efficacité d'élimination des COV est observée.

Au-delà de cette période de 6 mois, soit environ 60 hr de fonctionnement, les performances des systèmes restant constantes. Ce comportement questionne fortement la pertinence de réaliser les tests des systèmes à partir de dispositifs neufs. Ainsi, les déclin correspondant aux dispositifs vieilliss et stabilisés observées pour les systèmes seront utilisés par la suite pour (i) calculer les valeurs de CADR et (ii) comparer les performances des systèmes vis-à-vis du traitement des matrices par rapport à leurs efficacités en individuel afin de mettre en évidence un éventuel effet de matrice.

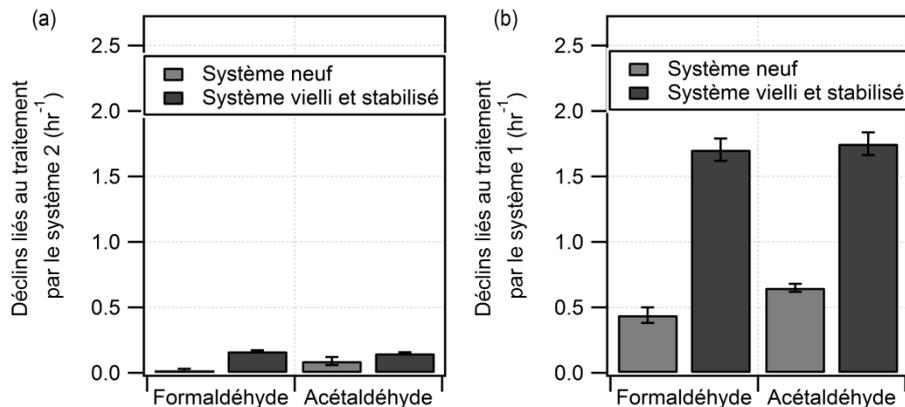


Figure III- 3 : Déclin lié au traitement du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde traités par le Système-2 (a) et le Système-1 (b) pour un état neuf et après environ 60 hr de fonctionnement. Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types entre 3 reproductions d'expérience (T = 20 °C, RH = 50-60 %).

Au cours du traitement de ces COVO légers aucun COV secondaire n'a été détecté en phase gazeuse, les concentrations des COV qui pourraient être formés sont inférieures à la limite de détection des

techniques chromatographiques. Par conséquent, la formation reste inférieure à la limite de détection de l'HPLC (0,01 ppb).

L'acide formique est l'intermédiaire réactionnel commun issu de la dégradation photocatalytique des trois COVO légers [7-9]. Outre l'acide formique, l'acide acétique et le formaldéhyde sont également des intermédiaires réactionnels formés au cours du traitement photocatalytique de l'acétaldéhyde et de l'acétone [8, 9]. L'oxydation photocatalytique de ce dernier composé est capable de former aussi de l'acétaldéhyde [9]. Néanmoins, les acides carboxyliques sont principalement des espèces présents en phase adsorbée sur TiO_2 , il est donc peu probable de les détecter dans notre cas d'étude [2].

1.2 Traitement du toluène

La même étude individuelle a été réalisée pour le toluène. Le déclin naturel du toluène a été déterminé sur une reproduction de trois expériences. Un déclin naturel reproductible de $0,31 \pm 0,02 \text{ hr}^{-1}$ est déterminé. Comparé au déclin de CO_2 , un écart de 3 % seulement est observé indiquant une perte négligeable du toluène sur les parois d'IRINA. Le traitement du toluène seul par les deux systèmes a été étudié ensuite. Par rapport au traitement des COVO, le Système-2 a montré une efficacité supérieure vis-à-vis du traitement du toluène avec un déclin global de $0,7 \pm 0,03 \text{ hr}^{-1}$. Néanmoins, l'efficacité du Système-2 reste à nouveau limitée par rapport au Système-1 pour lequel un déclin global de $1,75 \pm 0,08 \text{ hr}^{-1}$ est observé. En retranchant la contribution du déclin naturel du toluène du au taux de renouvellement de la pièce IRINA et en comparant uniquement les déclins liés au traitement par les deux systèmes, la Figure III- 4 montre clairement que le Système-1 est presque 4 fois plus performant que le Système-2 pour l'élimination du toluène considéré individuellement.

Concernant la formation de sous-produits, aucun COV n'a été détecté dans la phase gazeuse de la pièce expérimentale au cours du traitement du toluène par les deux systèmes, indiquant que les concentrations en COV secondaires restent inférieures à la limite de détection des techniques chromatographiques (LD = 0,1 pour GC-FID-MS et LD = 0,01 pour HPLC-UV).

Les performances de traitement vis-à-vis du toluène peuvent être expliquées par :

- Un traitement photocatalytique favorable de ce composé :

En 2009, M. Sleiman et al. [10] ont étudié le mécanisme d'oxydation photocatalytique de 120 ppb de toluène. La conversion, la minéralisation, ainsi que la formation des intermédiaires réactionnels issus de cette réaction photocatalytique ont été caractérisés. Cette étude révèle que :

- Le temps de résidence du toluène au contact de TiO_2 joue un rôle essentiel dans le traitement de ce composé.
- La concentration initiale en toluène ne présente pas d'impact sur sa conversion photocatalytique et sa minéralisation sur la gamme de 0 - 400 ppb. L'étude rapporte un pourcentage de conversion supérieur à 90% et un pourcentage de minéralisation de 70% pour un temps de résidence du toluène de 0,8 min.
- L'effet de l'humidité sur la conversion du toluène est limité entre 0 - 60 % d'humidité. Ce n'est qu'à partir de 70 % d'humidité qu'une diminution de 10 % de la conversion est observée. Néanmoins, le processus réactionnel dépend fortement de l'humidité : à faible

humidité, la minéralisation excède 90%, des aldéhydes légers (formaldéhyde, méthyl glyoxal) sont détectés en tant que sous-produits gazeux. A forte humidité, la minéralisation est ralentie par la formation d'intermédiaires réactionnels majoritairement adsorbés (crésols, phénol et acides carboxyliques).

Sur la base de l'étude de M. Sleiman et al. [10], les performances supérieures observées avec le Système-1 peuvent-être reliées au temps de résidence plus important pour ce dernier par rapport au Système-2, permettant un processus d'oxydation plus avancé. Par ailleurs, du fait de la présence de 50 % d'humidité relative, l'étude de M. Sleiman et al. [10] permet également de suggérer que l'absence de sous-produits en phase gazeuse peut être expliquée par la formation de produits organiques en phase adsorbée.

- Une adsorption du toluène sur le charbon actif présent dans le Système-2 plus favorable par rapport aux COVO précédemment étudiés :

En 2012, J. Pei et al. [11] ont étudié l'isotherme d'adsorption ainsi que le coefficient de diffusion du toluène sur du charbon actif. Cette étude montre que la diffusion joue un rôle important lors de l'adsorption du toluène sur le charbon actif. Or, la diffusion est un phénomène lent par rapport au processus d'adsorption et nécessite donc une vitesse de passage réduite et un temps de résidence important. Néanmoins, le temps de résidence du toluène au contact du charbon actif de 0,05 s (cf. chapitre II 1.5) ainsi que la vitesse de passage importante dans le Système-2 rendent difficile le phénomène de diffusion du toluène à la surface du charbon actif.

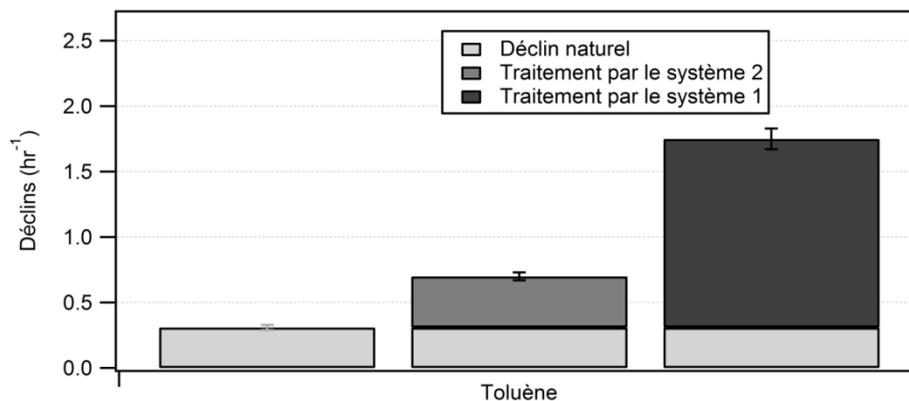


Figure III- 4 : Déclin naturel et en présence des systèmes de traitement du toluène injecté individuellement dans IRINA (T = 20 °C, RH = 50-60 %). Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types entre 3 reproductions d'expérience.

1.3 Comparaison des valeurs de CADR des COVO légers et du toluène

La détermination des taux de déclins des COVO légers et du toluène permet de calculer les valeurs de CADR comme recommandé par la norme française XP 44 013 [12]. Les valeurs de CADR sont calculées à partir de l'Equation I-7 (Cf. Chapitre I 2.2.4), et sont présentées dans la Figure III- 5.

Comme précédemment observé pour les déclins, les valeurs de CADR confirment la différence de performances entre les systèmes 1 et 2 avec des ratios (CADR Système-1) / (CADR Système-2) de 11 par rapport au traitement du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde et un ratio de 4 pour le toluène. De même, les valeurs de CADR confirment des performances du même ordre de grandeur pour les deux systèmes vis-à-vis du traitement de l'acétone.

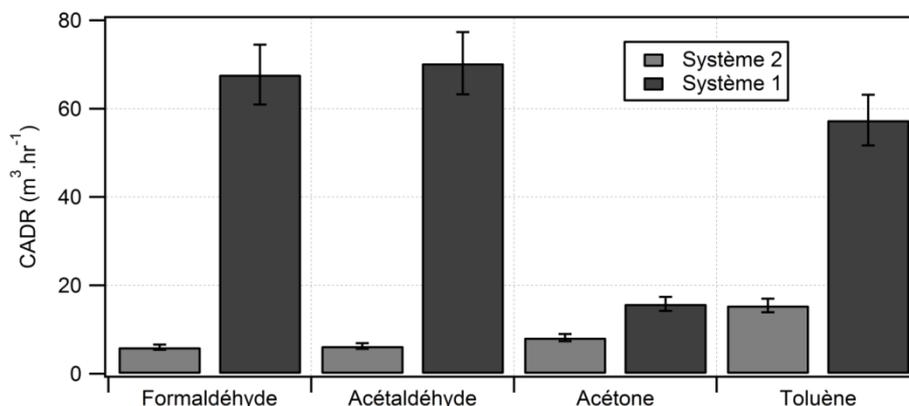


Figure III- 5 : Valeurs de CADR obtenues pour les COVO et le toluène injectés individuellement dans la pièce IRINA. Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types des différentes valeurs de CADR calculées ($T = 20$ °C, $RH = 50-60$ %).

Néanmoins, les valeurs de CADR restent directement dépendantes du débit auquel opère chacun des deux systèmes. En effet, le débit d'un système détermine le temps nécessaire pour que celui-ci puisse traiter au moins une fois l'air complet de la pièce. De ce fait, le temps de résidence du composé à traiter au contact du média photocatalytique est directement impacté, ce qui induit des performances différentes entre deux systèmes fonctionnant à des débits distincts. Les CADR ne rendent donc pas compte de manière absolue des performances de dispositifs, mais sont directement influencés par les débits des systèmes.

Le système le moins performant, le Système-2, est caractérisé par un débit maximal de $33,4 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$. Par conséquent, il nécessite donc 72 minutes pour traiter 40 m^3 , le volume de la pièce IRINA. En revanche, le Système-1 est caractérisé par un débit de $48 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ lui permettant de traiter l'ensemble de l'air de la pièce IRINA en 40 minutes seulement. Afin de mieux comparer les performances des systèmes de traitement un nouveau paramètre de comparaison qui prend en compte le débit de fonctionnement est proposé et explicité dans le paragraphe suivant. Il est appelé « *Indice de Performance* » et noté IP.

1.4 Indice de performance

L'Indice de Performance (IP) est calculé en divisant les valeurs de CADR par le débit de chacun des systèmes. Ainsi les IP sont des grandeurs sans dimensions, plus pertinentes pour rendre compte et comparer l'efficacité réelle des traitements.

Les résultats obtenus en termes d'IP sont présentés dans la Figure III- 6. Comme le montre la Figure III- 6, les valeurs d'IP calculées pour le Système-1 sont supérieures à celles déterminées pour le Système-2. Ces IP diffèrent d'un facteur de 8,5 pour le traitement du formaldéhyde, 8 pour le traitement de l'acétaldéhyde et 3 pour le traitement du toluène. Pour l'acétone, les performances des deux systèmes restent du même ordre de grandeur. Ainsi, les différences de performance entre les deux systèmes ne sont pas liées uniquement aux différences de débits de fonctionnement des systèmes, mais bien à des capacités d'oxydation supérieures pour le Système-1.

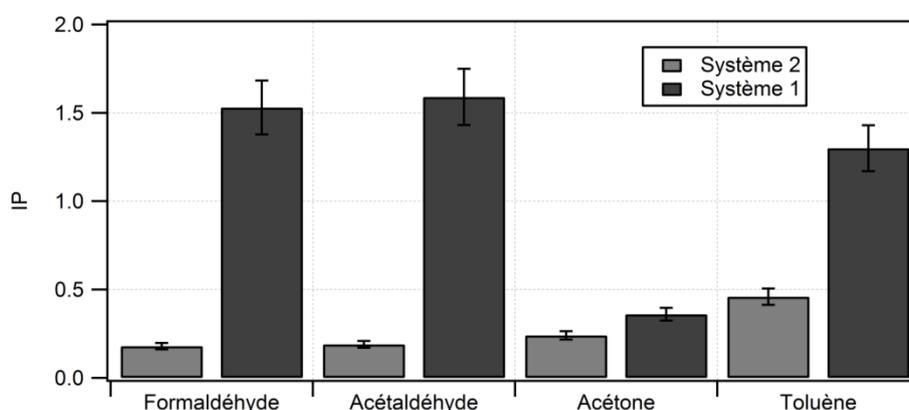


Figure III- 6 : Valeurs des Indice de Performance (IP) obtenues pour les COVO et le toluène injectés individuellement dans la pièce IRINA. Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types des différentes valeurs d'IP calculées (T = 20 °C, RH = 50-60 %).

Dans notre cas d'étude, les systèmes opèrent avec des débits qui ne diffèrent que de 30 % et donc l'impact du débit reste modéré lorsque les valeurs de CADR et d'IP sont comparées. Dans d'autres cas, lorsque deux systèmes présentent des écarts de débits importants, l'indice de performance pourra (i) expliquer des différences significatives de performances, (ii) mieux rendre compte des performances respectives des systèmes et (iii) permettre des comparaisons plus précises. Pour cette raison, la comparaison des performances des deux systèmes face aux traitements des différentes matrices spécifiques sera faite en s'appuyant sur les valeurs d'IP et non pas sur les valeurs de CADR.

1.5 Bilan de l'étude du traitement individuel des COVO légers et du toluène

Déclins des COV primaires / Le Système-1, purement photocatalytique, a montré une efficacité d'élimination supérieure vis-à-vis des COV injectés individuellement. Au contraire, le Système-2 neuf comportant un média mixte adsorption /photocatalyse n'a montré aucune efficacité vis-à-vis du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde. Les performances d'élimination restent limitées vis-à-vis du toluène par rapport au Système-1. Des hypothèses essentiellement liées aux interactions entre les COV et les médias et aux conditions associées à la conception des dispositifs ont été formulées pour interpréter les différences observées.

Formation de sous-produits / Aucune formation de sous-produits n'a été détectée au cours du traitement photocatalytique des COV étudiés individuellement. Si des intermédiaires réactionnels sont formés, ils peuvent être présents en phase adsorbée ou être caractérisés par des concentrations inférieures à la limite de détection des techniques chromatographiques.

Viellissement et stabilisation des systèmes / Les deux dispositifs de traitements montrent un gain de performance en termes d'élimination des COV après un fonctionnement de l'ordre d'une dizaine d'heures par mois sur une durée de 6 mois. Deux hypothèses concernant l'épuisement des émissions par les matériaux constituant les systèmes et la régénération des systèmes des médias sont proposées pour expliquer le gain de performances observé. Au-delà de cette période de 6 mois, les performances des systèmes sont stables. Ce comportement questionne fortement la pertinence de réaliser les tests des systèmes à partir de dispositifs neufs.

Indice de performance / Un nouveau paramètre permettant la comparaison des dispositifs, l'indice de performances (IP), est défini. A la différence du CADR, l'IP tient compte du débit effectif des systèmes et permet donc une comparaison plus fiable des performances des systèmes. Ce paramètre souligne la faible capacité du Système-2 à traiter le formaldéhyde et l'acétaldéhyde alors qu'il s'agit des polluants clés dans les espaces intérieurs. En revanche le Système-1 présente les valeurs d'IP les plus élevées vis-à-vis de ces deux espèces.

2 Etude de la matrice air intérieur « standard »

L'étude complète de la matrice « standard » est présentée dans cette section. Cette matrice est la plus proche en termes de composition de celle proposée par la norme XP B 44 013 [12] (formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone, toluène et heptane). L'étude de cette matrice permettra d'évaluer la pertinence d'extrapoler le comportement d'un système de traitement mis en œuvre dans une enceinte expérimentale de 1 m³ de volume (norme XP B 44 013) par rapport à une pièce de volume réel (IRINA).

Dans un premier temps, une étude de l'efficacité de traitement des deux systèmes est réalisée en présence de la matrice « standard » dans IRINA afin de (i) comparer les performances de ces deux systèmes en termes d'élimination de COV primaires et de formation de sous-produits secondaires et (ii) de comparer les résultats obtenus dans IRINA par rapport aux résultats obtenus selon la norme XP B 44 013 [12]. Enfin, une étude de l'évolution de l'efficacité de traitement au cours d'une journée continue d'utilisation des dispositifs est réalisée.

2.1 Traitement de la matrice « standard »

2.1.1 Détermination des déclinés naturels des COV de la matrice « standard »

Les déclinés naturels des COV de la matrice « standard » ont été déterminés et sont reportés dans le Tableau III- 2. Les concentrations injectées dans la pièce expérimentale IRINA pour chacun des COV ont été variées entre 100 et 350 ppb. Les déclinés naturels obtenus sur la reproduction de cinq expériences présentent des coefficients de variation compris entre 3 et 14 % respectivement pour l'heptane et l'acétaldéhyde. Les déclinés naturels varient de $0,33 \text{ hr}^{-1}$ à $0,35 \text{ hr}^{-1}$, avec un coefficient de variation inférieur à 5 % entre les déclinés des différents COV de la matrice. Ce résultat indique que la nature et la structure du COV n'influence pas son déclin naturel de manière significative. Les déclinés naturels des COV présentent un écart inférieur à 16 % par rapport au déclin de CO_2 , correspondant au taux de renouvellement d'air de la pièce, indiquant une adsorption non significative aux parois d'IRINA pour l'ensemble des COV de la matrice « standard » .

Tableau III- 2 : Comparaison des déclinés naturels des COV de la matrice « standard » au déclin de CO_2 ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $RH = 50-60 \%$).

Matrice « standard »	Déclin COV (hr^{-1})	Déclin CO_2 (hr^{-1})	Ecart par rapport au CO_2 (%)
Formaldéhyde	$0,33 \pm 0,04$		11
Acétaldéhyde	$0,35 \pm 0,05$		16
Acétone	$0,33 \pm 0,04$	$0,30 \pm 0,10$	11
Toluène	$0,33 \pm 0,02$		11
Heptane	$0,33 \pm 0,01$		11

2.1.2 Détermination des déclinés des COV de la matrice « standard » en présence des systèmes de traitement

Les déclinés des COV de la matrice « standard » en présence des deux systèmes de traitement ont été déterminés sur trois reproductions d'expérience et sont présentés sur la Figure III- 7. Ces déclinés sont reproductibles, ils présentent un coefficient de variation limité à 10 %. Comme pour l'étude individuelle des COV, les déclinés des COV sont améliorés en présence des deux systèmes. À l'exception de l'acétone et de l'heptane pour lesquels les deux systèmes présentent des déclinés proches, le Système-2 induit une disparition plus lente des COV que le Système-1 avec des ratios (traitement Système-1)/ (traitement Système-2) de 3 pour le toluène et 7 pour le formaldéhyde et

l'acétaldéhyde. Ces valeurs montrent une efficacité d'élimination supérieure pour le Système-1 sur l'ensemble des COV de la matrice « standard » .

Les différences de performances observées selon les différents COV avec le Système-1 peuvent-être liées à la présence de 50-60 % d'HR dans IRINA et peuvent être rapprochés des données précédemment obtenues dans la littérature. En effet, plusieurs études ont montré que la vapeur d'eau peut avoir un effet inhibiteur sur la réaction de photocatalyse de certains COV tels que l'heptane [13] et l'acétone [14] sans affecter l'oxydation photocatalytique d'autres composés tel que le formaldéhyde [14] et le toluène [10]. Il peut être suggéré que les performances moindres observées pour le traitement de l'acétone et l'heptane sont liés à un effet inhibiteur des molécules d'eau. En effet, Zhang et al. [15] suggèrent que les molécules d'eau, en s'adsorbant à la surface de TiO₂ forment, même pour des valeurs d'humidité modérées (15 – 25 %), une ou plusieurs couches qui peuvent limiter l'accès de certains polluants à la surface de TiO₂.

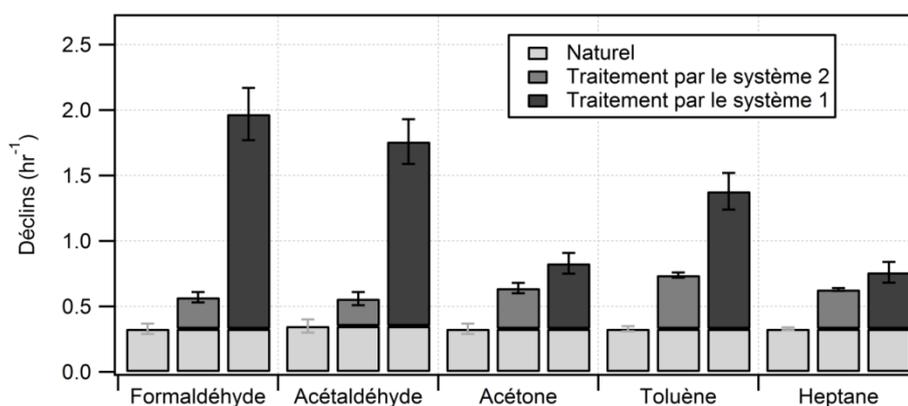


Figure III- 7 : Déclins naturels et en présence des systèmes de traitement des COV de la matrice « standard » dans IRINA (T = 20 °C, RH = 50-60 %). Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types entre plusieurs reproductions d'expérience.

2.2 Indices de performance déterminés pour les COV de la matrice « standard »

Les déclins mesurés pour chaque COV de la matrice sont utilisés pour calculer les valeurs d'indice de performances des deux systèmes. Ces valeurs sont reportées sur la Figure III- 8. Comme le montre la Figure III- 8, le Système-1 présente des valeurs d'indices de performances plus élevées que le Système-2 vis-à-vis du formaldéhyde de l'acétaldéhyde et du toluène. Concernant l'heptane et l'acétone des performances de traitement similaires sont observées.

Les performances des deux systèmes de traitement sur la matrice « standard » multi-COV sont en cohérence avec les observations faites sur les études mono-composés, indiquant qu'il n'existe pas d'effet de matrice lié à la compétition d'adsorption de ces COV sur les média des systèmes ou à la formation de COVO légers en tant que sous-produits pouvant ralentir les déclins apparents de ces composés.

En présence du Système-2, les limitations fortes vis-à-vis du traitement du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde observées pour le traitement de la matrice « standard » peuvent-être, comme pour les études individuelles (cf.1.1.2), reliées à l'étape d'adsorption de ces composés sur les médias.

En présence du Système-1, le traitement limité de l'heptane et de l'acétone par rapport au traitement des aldéhydes légers et du toluène pourrait-être attribué par une inhibition du traitement photocatalytique de l'heptane et de l'acétone par la présence d'humidité (cf. 2.1.2).

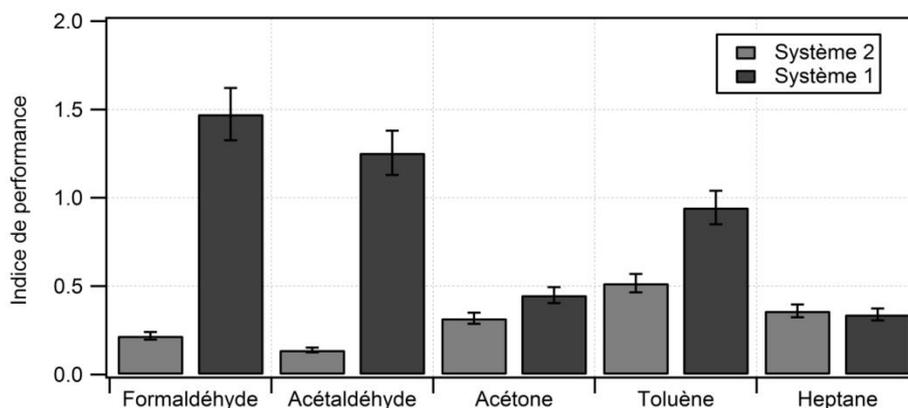


Figure III- 8 : Valeurs d'IP calculées pour les composés de la matrice « standard » en présence des deux systèmes. Les barres d'erreurs correspondent au coefficient de variations entre différentes reproductions d'expériences (T = 20 °C, RH = 50-60 %).

2.3 Etude de la formation de sous-produits lors du traitement de la matrice « standard »

Aucun COV potentiellement issu de la dégradation des COV primaires constituant la matrice « standard » n'a été détecté au cours des essais en présence de la matrice « standard » traitée par les deux dispositifs dans la pièce IRINA. Si des espèces secondaires sont formées, leurs concentrations sont alors inférieures à 0,1 ppb pour les COV (détectés par TD-GC-MS+FID) et 0,01 ppb pour les COV carbonylés (détectés par HPLC-UV), impactant alors de manière non significative la qualité de l'air de la pièce expérimentale.

Plusieurs études portant sur le traitement photocatalytique des COV dans les conditions de l'air intérieur montrent que les sous-produits majoritairement formés sont le formaldéhyde et l'acétaldéhyde [16-18]. La présence de ces composés dans la matrice « standard » en tant que polluants primaires empêche la mise en évidence spécifique de leur formation. Cependant, la formation de ces composés en tant que sous-produit peut se traduire par un ralentissement des taux de déclin apparents et par conséquent des valeurs d'IP plus faibles.

La comparaison des valeurs d'IP obtenues pour le traitement de la matrice « standard » par rapport à celles obtenues pour le traitement de ces composés individuellement injectés permet d'évaluer une possible formation du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde au cours des traitements des matrices. En comparant les valeurs obtenues pour ces deux COVO et pour les deux systèmes, entre individuel et

matrice « standard » , on remarque que les écarts entre les valeurs d'IP sont limités à 4% pour le formaldéhyde et 20% pour l'acétaldéhyde indiquant que la formation de sous-produits gazeux durant le traitement de la matrice « standard » par les deux dispositifs de traitement est probablement faible.

2.4 Comparaison du traitement de la matrice « standard » entre enceinte expérimentale de 1 m³ et pièce expérimentale de 40 m³

2.4.1 Valeurs CADR obtenus dans l'enceinte de 1 m³ et la pièce expérimentale de 40 m³

La détermination (i) des déclinés naturels et (ii) en présence de chaque système de traitement permet le calcul des valeurs de CADR propres à chaque COV tel que proposé par la norme XP B 44 013 [12]. Ces valeurs, déterminées dans IRINA, sont comparées aux valeurs de CADR déterminées pour les mêmes dispositifs de traitement, testés dans la chambre expérimentale de 1 m³. L'objectif est d'évaluer la représentativité du volume de l'enceinte proposée par la norme. Les valeurs obtenues par COV et par dispositif sont reportées sur la Figure III- 9.

Les CADR calculés à l'issue du traitement de la matrice « standard » au sein de la pièce IRINA par le Système-2 varient de $4,7 \pm 0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour l'acétaldéhyde à $17,3 \pm 1,7 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour le toluène (Figure III- 9 (b)). Les valeurs de CADR obtenues lors des tests réalisés suivant la norme dans une enceinte de 1 m³ sont comprises entre $3,8 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour l'acétaldéhyde et $8,6 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour le toluène et l'heptane [12] (Figure III- 9 (b)). Les écarts entre les valeurs de CADR obtenues pour le Système-2 sont limités à 22 % et 30 % pour l'acétone et l'acétaldéhyde respectivement. Néanmoins, des CADR supérieurs d'un facteur 2 sont observés pour le toluène dans IRINA. Pour le Système-2, les valeurs de CADR entre les tests réalisés dans une enceinte de 1 m³ et ceux réalisés dans la pièce IRINA reste du même ordre de grandeur (Figure III- 9 (b)). Il est possible de considérer que les performances de ce type de système, vis-à-vis de la matrice « standard » , sont correctement évaluées en utilisant une enceinte de 1 m³.

Les CADR calculés à l'issue du traitement de la matrice « standard » au sein de la pièce IRINA par le Système-1 varient de $21,2 \pm 0,2 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour l'acétone et l'heptane à $65,3 \pm 0,7 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour le formaldéhyde (Figure III- 9 (a)). Les valeurs de CADR obtenues lors des tests réalisés suivant la norme dans une enceinte de 1 m³ sont comprises entre $8,2 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour le toluène et $21,3 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ pour l'acétaldéhyde (Figure III- 9 (a)). Les CADR obtenus dans IRINA sont donc très nettement supérieurs pour l'ensemble des COV, excepté l'heptane pour lequel un écart limité à 22% est observé. Des ratios (CADR IRINA) / (CADR enceinte 1 m³) aussi élevés que 5,5 peuvent être atteints pour l'acétaldéhyde.

Les résultats obtenus sur la caractérisation des performances du Système-1 montrent que le volume de l'enceinte utilisée peut avoir un impact direct sur les valeurs de CADR déterminées. Par ailleurs, la mise en œuvre d'une enceinte de volume réaliste permet de rendre compte avec un meilleur contraste des performances respectives des dispositifs. En effet, les tests réalisés suivant la norme dans une enceinte de 1 m³ ne permettaient pas de distinguer les différences de performances entre les deux systèmes considérés alors que les essais réalisés en conditions réalistes dans la pièce IRINA mettent clairement en évidence des performances supérieures pour le Système-1 sur la base seule des CADR. Il

est possible de suggérer que les performances des dispositifs les plus efficaces, tels que le Système-1, sont mieux restituées au sein d'une enceinte de grand volume. L'utilisation de pièces expérimentales de volume réaliste est donc à privilégier pour améliorer le contraste, la qualité et la représentativité des essais de performances des dispositifs de traitement.

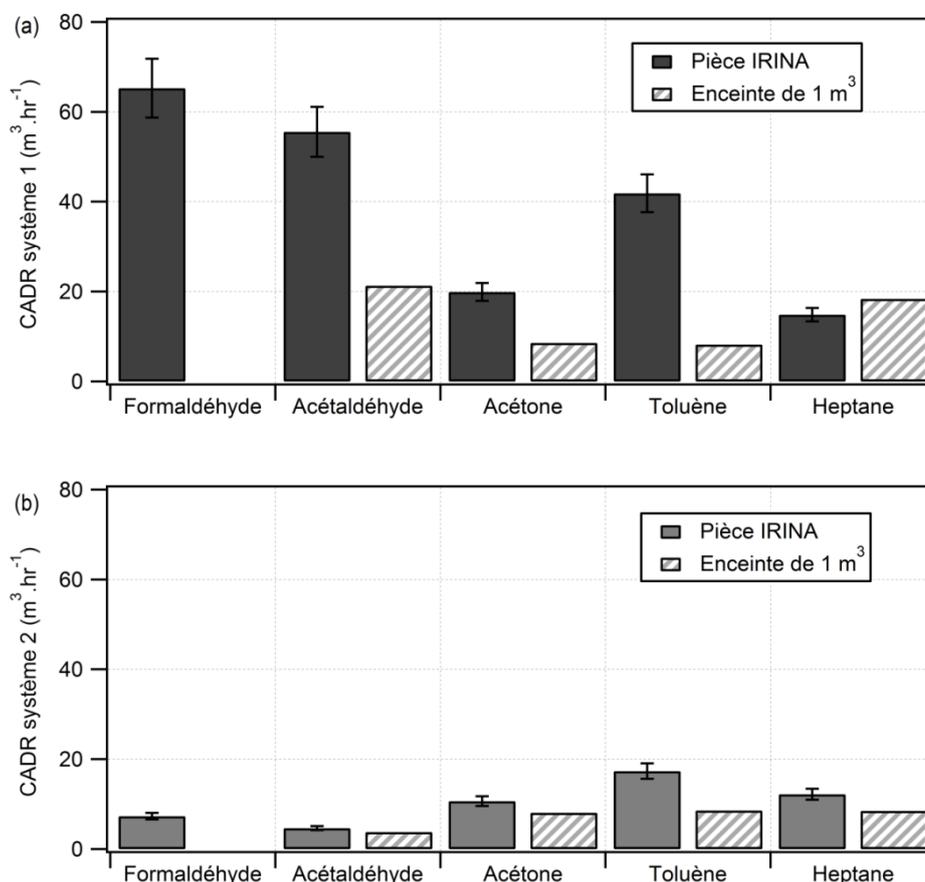


Figure III- 9 : Valeurs de CADR obtenues pour les composés de la matrice « standard » en utilisant le Système-1 (a) et le Système-2 (b) ($T=20^{\circ}C$, $RH=50-60\%$). Les barres d'erreurs correspondent au coefficient de variations entre différentes reproductions d'expériences.

2.4.2 Formation de sous-produits observée dans l'enceinte de 1 m³ et la pièce expérimentale de 40 m³

En présence du Système-1, l'étude de la formation de sous-produits dans l'enceinte de 1 m³ met en évidence une formation accrue de formaldéhyde, benzène et phénol au cours du traitement d'un mélange constitué d'acétaldéhyde, d'acétone, d'heptane et de toluène. Le formaldéhyde est le sous-produit principalement formé avec une concentration maximale de 14,5 ppb atteinte après 30 à 45 min de traitement par le système 1. La formation de benzène et de phénol reste limitée à une concentration de 8,8 ppb et 1,4 ppb respectivement. Néanmoins, ces sous-produits sont complètement éliminer après 4 hr.

En présence du Système-2, seul le formaldéhyde est détecté dans l'enceinte de 1 m³ en tant que sous-produits avec une concentration maximale de 31 ppb atteinte, comme pour le Système-1, après 30 à 45 min de traitement. La présence du formaldéhyde persiste même après une durée de fonctionnement de 4 hr du Système-2 avec une concentration de 18 ppb.

Contrairement à ce qui est observé dans l'enceinte de 1 m³, aucune formation de sous-produit n'a été détectée au cours du traitement de la matrice « standard » par les deux systèmes dans la pièce IRINA de 40 m³. De plus, aucun ralentissement des déclinés liés aux traitements du formaldéhyde par les deux systèmes n'a été détecté écartant la possibilité de considérer le formaldéhyde comme sous-produit.

La différence observée entre les résultats de l'enceinte de 1 m³ et la pièce expérimentale de 40 m³ est fortement liée au mode fonctionnement de chacune des deux enceintes. En effet, l'enceinte de seulement 1 m³ fonctionne en mode fermé avec un taux de renouvellement presque nulle (< 0.0001 hr⁻¹). Ce mode fermé assure un confinement des polluants et favorise le confinement et donc la détection des sous-produits gazeux. En revanche, IRINA fonctionne à un taux de renouvellement de 0,3 hr⁻¹ donc les sous-produits formés sont probablement dilués dans le volume de la pièce et leur élimination est contribué par le taux de renouvellement de la pièce. Ceci rend difficile la détection de sous-produits lorsque celle-ci n'est pas significative. Néanmoins, dans les environnements intérieurs réels les taux de renouvellement sont proches de 0,5 hr⁻¹. On peut donc considérer que les résultats obtenus dans la pièce IRINA sont plus proches de ce qui pourrait être observé dans un cas réel.

2.5 Evaluation des performances des systèmes vis-à-vis de la matrice « standard », sur une journée de fonctionnement

Afin d'évaluer l'évolution des performances à court terme, c'est à dire sur une seule journée de fonctionnement, les mesures des taux de déclinés des COV de la matrice « standard » sont réalisées à deux reprises sur 11 heures de fonctionnement continu des systèmes. Deux évènements de pollution sont donc réalisés (i) une première injection de la matrice « standard » après une heure de fonctionnement des systèmes, cette expérience est nommée « *au démarrage* » ; et (ii) une seconde injection matrice « standard » après 6 hr de fonctionnement des systèmes, expérience nommée « *après 6 heures de fonctionnement* ».

Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure III- 10. Les déclinés observés avec le Système-1 sont similaires pour les deux approches indiquant que ce système conserve des performances de traitement des COV primaires stables sur une journée de fonctionnement face à deux épisodes distincts de pollution. En revanche, pour le Système-2, les déclinés de traitement observés après 6 heures de fonctionnement sont nettement supérieurs et présentent des facteurs d'augmentation jusqu'à 4 pour l'élimination du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde.

L'augmentation des performances de traitement observées sur une durée de fonctionnement de plusieurs heures pourraient être corrélée à un phénomène d'auto-nettoyage des systèmes. La constance des valeurs de CADR pour le Système-1 entre les deux essais suggère, que ce système, à son démarrage, soit ne présente pas d'espèces préalablement adsorbées à la surface de son média,

soit possède une capacité d'oxydation suffisante pour régénérer son média et assurer le traitement de la matrice injectée. En revanche, dans le cas du Système-2, l'amélioration des performances pourrait être corrélée à la conception technique de ce système. La présence de la couche de charbon actif dans le Système-2 permettrait l'adsorption des COV présents dans l'air de l'espace dans lequel le dispositif est préalablement stocké. A sa mise en route, les espèces faiblement liées à l'adsorbant seraient réémises dans le flux d'air, limitant son efficacité de traitement à la fois par adsorption et par photocatalyse au démarrage vis-à-vis des COV injectés. Après quelques heures de fonctionnement l'adsorbant et le photocatalyseur pourraient être régénérés améliorant les performances de traitement. Cette hypothèse sera évaluée plus en détail dans le chapitre dédié à l'étude des comportements des systèmes de traitement face à une source d'émission en continue où le Système-2, éteint, est placé dans un environnement en présence de COV (Cf. chapitre V).

Les différences de performances de traitement du Système-2 vis-à-vis de la matrice « standard » entre les deux injections réalisées sur une même journée de fonctionnement :

- (i) questionnent la pertinence de réaliser les essais au démarrage des systèmes,*
- (ii) suggèrent un rôle important des conditions de stockage préalables des dispositifs, de leur exposition antérieure aux COV et des COV émis par les matériaux constituant les dispositifs,*
- (iii) incitent à faire évoluer les normes vers la réalisation de plusieurs essais correspondant à des temps de fonctionnement différents.*

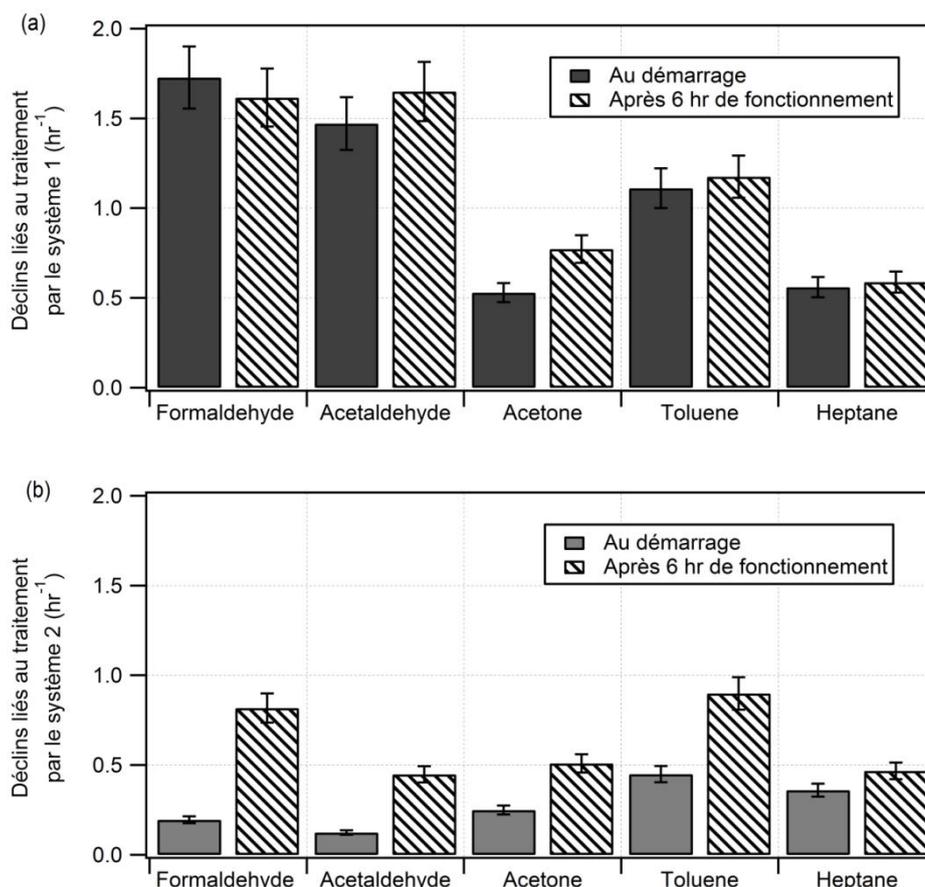


Figure III- 10 : Taux de déclin des COV de la matrice « standard » en présence du système 1 (a) et en présence du Système-2 (b), au démarrage et après 8hr de fonctionnement.

2.6 Bilan de la matrice « standard »

Les essais au sein de la pièce IRINA sont donc particulièrement révélateurs en comparaison des tests réalisés suivant la norme XP B 44 013 dans une enceinte de 1 m³.

Influence de la composition de la matrice / Les deux dispositifs montrent des performances d'élimination vis-à-vis des COV de la matrice « standard » similaires aux études individuelles. Le Système-1 reste plus performant que le Système-2 sur l'élimination du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et du toluène, même lorsque ces espèces sont incluses au sein d'un mélange de COV. De plus, aucune formation de sous-produits au cours du traitement photocatalytique de la matrice « standard » par les deux systèmes n'a été détectée. Des hypothèses concernant (i) la formation de sous-produits en phase adsorbée et (ii) la dilution des sous-produits dans le volume de la pièce empêchant leur détection sont proposées.

Influence du volume de l'enceinte test / Les tests réalisés suivant la norme dans une enceinte de 1 m³ ne permettaient pas de distinguer les différences de performances entre les deux systèmes

considérés. En revanche, les essais réalisés en conditions réalistes dans la pièce IRINA mettent clairement en évidence des performances supérieures pour le Système-1 sur la base seule des CADR. Les résultats obtenus montrent que la mise en œuvre d'une enceinte de volume réaliste permet de rendre compte avec un meilleur contraste des performances respectives des dispositifs. L'utilisation de pièces expérimentales de volume réaliste est donc à privilégier pour améliorer le contraste et la qualité des essais de performances des dispositifs de traitement. L'influence du volume de l'enceinte a été montré à la fois sur la disparition des COV primaires à travers les valeurs de CADR, mais aussi sur la formation des sous-produits.

Influence de la durée de fonctionnement du dispositif / L'étude des performances des deux dispositifs sur une journée de fonctionnement met en évidence un gain de performance du Système-2 vis-à-vis de la matrice « standard ». Ce comportement (i) questionnent la pertinence de réaliser les essais au démarrage des systèmes, (ii) suggèrent un rôle important des conditions de stockage préalables des dispositifs, de leur exposition antérieure aux COV et des COV émis par les matériaux constituant les dispositifs, (iii) incitent à faire évoluer les normes vers la réalisation de plusieurs essais correspondant à des temps de fonctionnement différents.

3 Etude de la matrice air intérieur « zone urbaine »

La caractérisation complète de la matrice « zone urbaine » au sein de la pièce IRINA a été réalisée. La matrice « zone urbaine » comprend six COV, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, 2-pentène, le benzène l'heptane et le toluène. Par rapport au Tableau II- 8, le 1,3-butadiène est remplacé par le 2-pentène à cause des contraintes techniques de génération du 1,3-butadiène. La matrice « zone urbaine » se distingue de la matrice « standard » en termes de composition par la présence du 2-pentène et particulièrement du benzène. Cette matrice peut donc être considérée comme une matrice « standard » modifiée et offrira ainsi une première approche de l'influence du mélange de COV sur les performances de traitement. Comme pour la matrice « standard », une étude de l'efficacité de traitement des deux systèmes vis-à-vis de la matrice urbaine est réalisée dans un premier temps afin de comparer les performances de ces deux systèmes en termes d'élimination de COV primaires et de formation de sous-produits. Enfin, une comparaison est établie entre les résultats de la matrice urbaine et ceux de la matrice « standard ».

3.1 Traitement de la matrice « zone urbaine »

3.1.1 Détermination des déclins naturels des COV de la matrice « zone urbaine »

Les déclins naturels des COV de la matrice « zone urbaine » ont été déterminés et sont reportés dans le Tableau III- 3. Les concentrations injectées de chacun des COV au sein de la pièce expérimentale IRINA ont variées entre 100 et 350 ppb. Les déclins naturels obtenus sur la reproduction de trois

expériences présentent des coefficients de variation compris entre 3 et 18 % respectivement pour l’heptane et l’acétaldéhyde. Les déclinés naturels varient de 0,29 à 0,37 hr⁻¹ avec un coefficient de variation inférieur à 10 % entre les déclinés des différents COV de la matrice. Concernant l’évaluation de la perte des COV aux parois, la comparaison entre les taux de déclinés de chaque COV et le taux de déclin de CO₂ montre des écarts limités à 22 % les valeurs les plus élevée étant observée pour le 2-pentène et le formaldéhyde. L’adsorption aux parois du formaldéhyde dans cette matrice est plus importante que celle déterminée au sein de la matrice « standard ». Cette augmentation peut être liée à une légère variabilité des conditions expérimentale, notamment, pour ce composé particulièrement hydrophile, une variation de l’humidité relative de la pièce qui peut avoir un important impact sur le taux de recouvrement des parois en molécule d’eau et donc sur la perte du formaldéhyde au parois.

Tableau III- 3 : Comparaison déclinés naturel des COV de la matrice « standard » au déclin de CO₂ (T = 20 °C, RH = 50-60 %).

Matrice urbaine	Déclin COV (hr ⁻¹)	Déclin CO ₂ (hr ⁻¹)	Ecart par rapport au CO ₂ (%)
Formaldéhyde	0,36 ± 0,06	0,30 ± 0,10	20
Acétaldéhyde	0,34 ± 0,06		12
Toluène	0,29 ± 0,03		2
Benzène	0,29 ± 0,03		4
2-Pentène	0,37 ± 0,06		22
Heptane	0,34 ± 0,01		12

3.1.2 Détermination des déclinés des COV de la matrice « zone urbaine » en présence des systèmes de traitement

Les déclinés des COV de la matrice « zone urbaine » en présence de chaque dispositif de traitement ont été déterminés sur trois reproductions d’expérience. Une étude est réalisée au démarrage et après 6 hr de fonctionnement des dispositifs. Cette approche est privilégiée au regard des performances supérieures du Système-2 observées en termes d’élimination des COV de la matrice « standard » après 6 hr de fonctionnement. Les déclinés correspondant au traitement des deux dispositifs sont présentées sur la Figure III- 11. Les déclinés déterminés sur trois expériences sont reproductibles avec un coefficient de variation limité à 16%.

En présence du Système-1, les déclinés des composés de la matrice urbaine sont supérieurs aux déclinés naturels. Néanmoins, les déclinés déterminés pour le formaldéhyde, l’acétaldéhyde et le toluène sont plus de deux fois supérieurs aux déclinés des autres composés de la matrice indiquant des performances moindres du Système-1 pour le benzène, le 2-pentène et l’heptane.

L’efficacité inférieure du Système-1 vis-à-vis de l’heptane avait aussi été observée lors du traitement de la matrice « standard » (cf. 2.1), indiquant que l’heptane est certainement un COV plus difficile à éliminer par photocatalyse. La même hypothèse liée à l’influence négative de l’humidité sur le traitement des hydrocarbures peut être formulée.

D'autre part, une différence marquée de performance de traitement entre le toluène et le benzène est observée (Figure III- 11) alors que ces COV appartenant à la même famille chimique et présentant des structures très proches. Un comportement similaire a été mis en évidence dans une étude précédemment réalisée par H. Einaga et al. [19] en 2002. L'étude de H. Einaga sur l'oxydation photocatalytique d'un mélange de COV aromatiques contenant le toluène et le benzène a montré qu'après 5 minutes d'irradiation du TiO_2 le taux de décomposition du toluène est deux fois supérieur à celui du benzène. De plus, le calcul du dépôt de carbone respectif pour chaque composé a mis en évidence 7 % de plus de site Ti occupé par le toluène au regard du benzène donc, indiquant que le toluène est plus prompt à s'adsorber que le benzène sur le TiO_2 . Sur la base de cette étude, une compétition d'adsorption entre le toluène et le benzène pourrait expliquer les performances supérieures observées vis-à-vis du traitement du toluène.

En présence du Système-2, les taux de déclin déterminés pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde au démarrage restent peu supérieurs aux taux de déclin naturels, confirmant ainsi, pour la matrice urbaine le faible impact de ce système de traitement sur ces deux espèces. Après 6 hr de fonctionnement, un gain de performance vis-à-vis de l'ensemble des composés de la matrice est constaté. La même hypothèse concernant la régénération de l'adsorbant et l'auto-nettoyage du système en fonctionnement peut être proposée pour interpréter l'évolution des performances du Système-2.

En comparant les résultats obtenus avec les deux systèmes, la Figure III- 11 confirme les performances supérieures du Système-1 vis-à-vis du traitement du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et du toluène, même après 6 heures de fonctionnement du Système-2, en cohérence avec les résultats obtenus pour la matrice « standard » (cf. 2.5). En revanche, le Système-2, qui présentait au démarrage des performances similaires au Système-1 pour le traitement de l'heptane, du benzène, et du 2-pentène, se trouve être plus efficace que le Système-1 dans l'élimination de ces deux derniers composés après 6 heures de fonctionnement.

Plusieurs études menées sur l'adsorption du benzène sur le charbon actif ont démontré l'efficacité de cet adsorbant dans l'élimination de ce COV aromatique [6, 20]. Par ailleurs, la masse de TiO_2 ainsi que le temps de résidence du benzène au contact du photocatalyseur dans le Système-2 sont plus faible par rapport au Système-1 (cf. chapitre II 1.5). Les performances de traitement du benzène par le Système-2 ne sont donc probablement pas liées à son oxydation photocatalytique, mais plus certainement à la capacité d'adsorption de la couche de charbon actif intégrée au média Système-2.

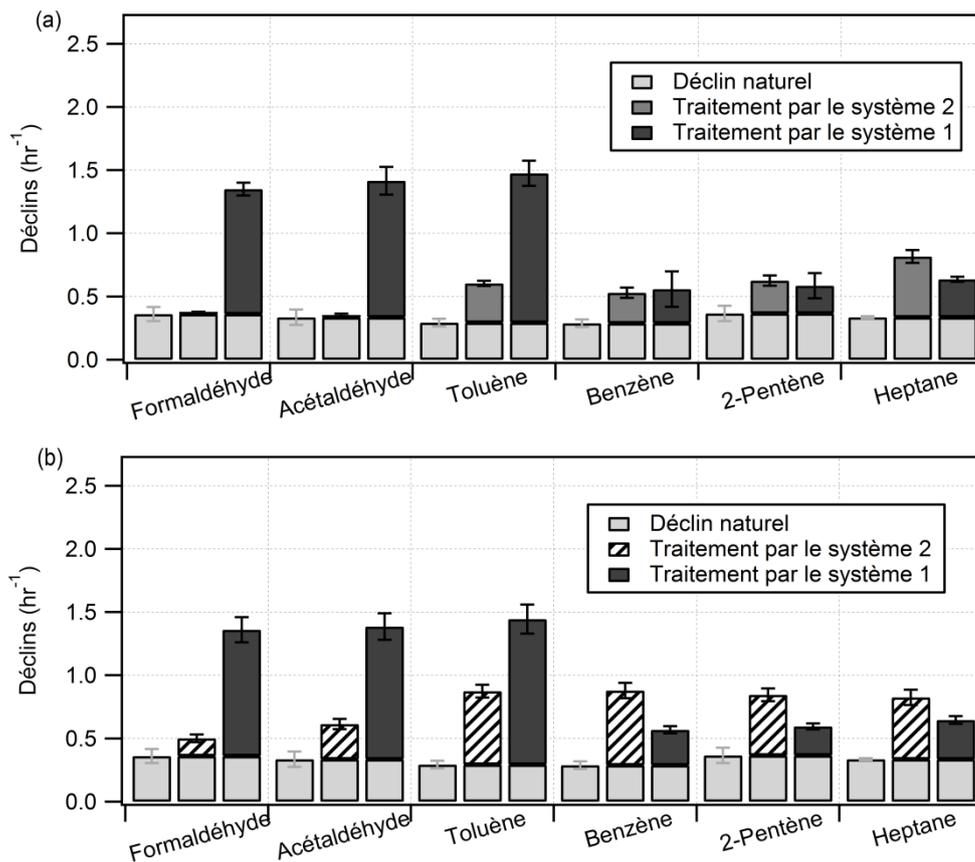


Figure III- 11 : Déclins naturels et en présence des systèmes de traitement des COV de la matrice urbaine au démarrage (a) et après 6 hr de fonctionnement (b) dans IRINA (T = 20 °C, RH = 50-60 %). Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types entre différentes reproductions d'expérience.

3.2 Indices de performance déterminés pour les COV de la matrice « zone urbaine »

Les valeurs d'indice de performance (IP) pour la matrice « zone urbaine » sont calculées sur la base des déclins déterminés après 6 hr de fonctionnement et sont reportées sur la Figure III- 12. Les deux dispositifs présentent des comportements particulièrement contrastés. Des performances deux fois plus élevées sont observées avec le Système-2 sur les hydrocarbures tels que le benzène, le 2-pentène et l'heptane. Le Système-1 se caractérise en revanche par un IP deux fois supérieur à celui du Système-2 vis-à-vis du toluène.

Cette constatation, faite sur deux COV aromatiques de structure très proche, indique qu'il est difficile d'extrapoler le comportement d'un système à toute une famille de COV uniquement à partir de la connaissance des capacités de traitement sur un seul COV représentant d'une famille. D'après l'étude de H. Einaga et al. [19], des questions relatives à des compétitions d'adsorption pourraient expliquer ce comportement contrasté. Enfin, comme sur la matrice « standard », le Système-1 présente des capacités de traitement excellentes vis-à-vis du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde, suggérant sa capacité à assurer un processus d'oxydation avancé, même en présence d'une matrice gazeuse plus riche en hydrocarbures.

La matrice « zone urbaine » permet de mettre en lumière les différences relatives aux procédés de traitement entre les deux dispositifs. Le Système-1, purement photocatalytique, permet une élimination élevée des COV présentant une bonne affinité avec un photocatalyseur à base de TiO_2 (toluène, formaldéhyde acétaldéhyde); en revanche, le Système-2, combinant adsorption et photocatalyse permet une élimination supérieure des COV hydrocarbures présentant une affinité particulière pour les adsorbants carbonés. A ce titre, la matrice urbaine permet de mieux discriminer les processus physico-chimiques clés impliqués dans chacun des dispositifs de traitement.

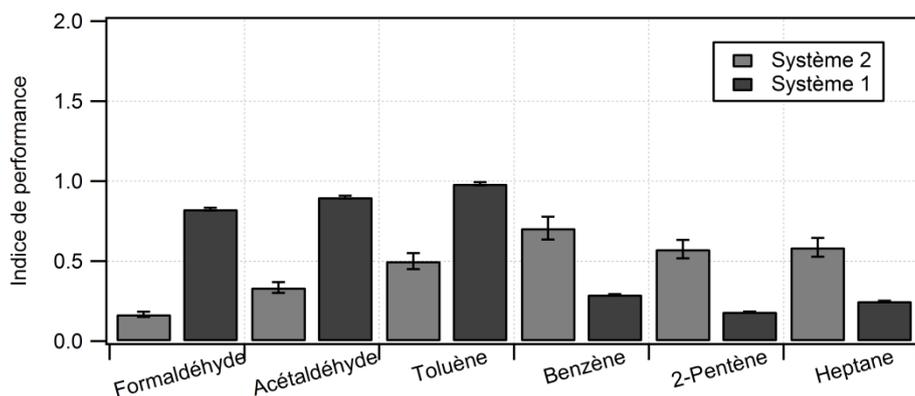


Figure III- 12 : Valeurs d'IP pour les composés de la matrice urbaine en utilisant les deux systèmes. Les barres d'erreurs correspondent au coefficient de variations entre différentes reproduction d'expériences ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH = 50-60\%$).

3.3 Etude de la formation des sous-produits lors du traitement de la matrice « zone urbaine »

Le suivi des espèces secondaires formées est réalisé au cours du traitement de la matrice « zone urbaine » par les deux dispositifs.

En présence du Système-1 une formation d'acétone est détectée avec une concentration maximale de $8,1 \pm 3,1$ ppb atteinte 0,75 hr après la mise en route de ce dispositif (Figure III- 13 (a)). Cependant, l'acétone est complètement éliminée après 3,7 heures de traitement. Par ailleurs, la formation de l'acétone reste faible au regard des concentrations des COV de la matrice urbaine à traiter avec une contribution au bilan carbone limitée à 0,8 %.

Par ailleurs, la comparaison de l'indice de performance déterminé pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde dans cette matrice avec ceux déterminés au cours de l'étude individuelle (Figure III- 13 (b)) met en évidence des valeurs de 43 et 46 % plus faibles, respectivement pour l'acétaldéhyde et le formaldéhyde dans la matrice « zone urbaine ». Cette diminution des valeurs d'IP pour ces deux espèces peut s'expliquer par deux hypothèses :

- Une compétition d'adsorption entre les COV de la matrice urbaine sur le média photocatalytique du Système-1

- Une formation de formaldéhyde et d'acétaldéhyde en tant que sous-produits de dégradation photocatalytique des autres COV de la matrice urbaine.

Considérant que le benzène et le 2-pentène sont moins traités par rapport au formaldéhyde et à l'acétaldéhyde, avec des valeurs d'IP 3 fois plus faibles, l'hypothèse liée à la compétition d'adsorption sur le photocatalyseur est moins probable. Ainsi la formation du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde en tant qu'espèces secondaires serait favorisée.

En présence du Système-2, aucune espèce autre que les COV primaires n'a été détectée en phase gazeuse. De plus, les IP du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde dans cette matrice ne diffèrent que de 5 % de ceux déterminés lors de leur traitement individuel, suggérant qu'ils ne sont pas formés en tant que sous-produit. Des intermédiaires réactionnels adsorbés sur le photocatalyseur peuvent néanmoins avoir été formés par le Système-2.

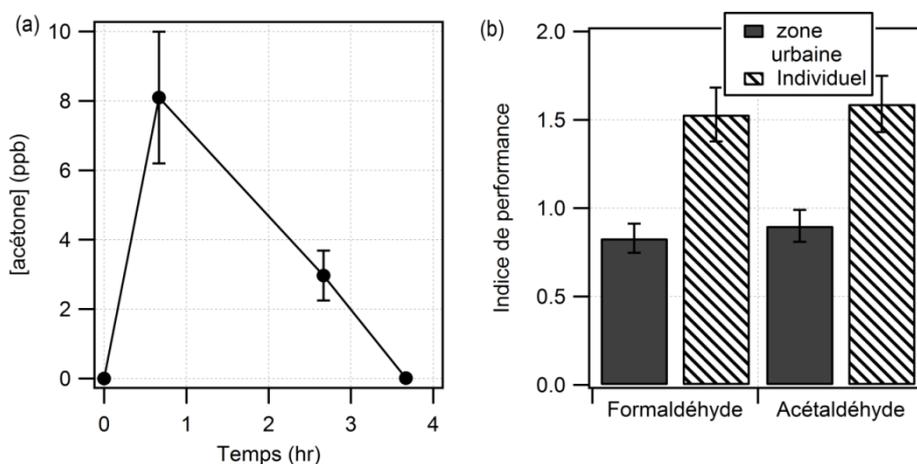


Figure III- 13 : Profil de concentration de l'acétone formée lors du traitement de la matrice « zone urbaine » par le Système-1 (a), les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type entre 3 reproductions d'expériences. Valeurs d'IP déterminées pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde lors de leur traitement individuel et au sein de la matrice urbaine par le Système-1 (b), ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH = 50-60\%$).

3.4 Comparaison entre matrice « zone urbaine » et matrice « standard »

La comparaison des IP du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et du toluène déterminés pour les deux matrices, standard et urbaine, en présence des deux systèmes montre des comportements contrastés.

En présence des deux dispositifs, les valeurs d'IP calculés pour le traitement du toluène sont proches pour les deux matrices standard et urbaines avec des variations limitées à 18 %.

Avec le Système-2, les valeurs d'indice de performance du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde sont comparables avec une variation limitée à 20 % indiquant que le traitement de ces espèces par le Système-2 reste modérément impacté par l'effet de matrice. En revanche, en présence du Système-1, des variations significatives sont constatées. Les IP du formaldéhyde et l'acétaldéhyde déterminés

pour les deux matrices standard et urbaine en présence du Système-1 sont présentés sur la Figure III-14. La Figure III-14 met en évidence une efficacité d'élimination moindre de ces deux composés au cours du traitement de la matrice urbaine. Des écarts de 28 % et 44 % respectivement pour l'acétaldéhyde et le formaldéhyde sont observés mettant en évidence un impact de la présence du benzène et du 2-pentène sur l'élimination globale du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde par ce système : soit en ralentissant leur élimination, soit en produisant ces espèces en tant que sous-produit.

Concernant la formation de sous-produits, la formation d'acétone détectée en faible concentration lors du traitement de la matrice urbaine suggère la possibilité de formation de ce composé en tant que sous-produit gazeux lors du traitement de la matrice « standard » à des niveaux particulièrement faibles.

Ces résultats peuvent remettre en question la pertinence de la composition matricielle proposée par la norme XP B 44-013. Ce point est abordé plus en détail dans les paragraphes suivants (cf.4.4, 5.4 et 6.4).

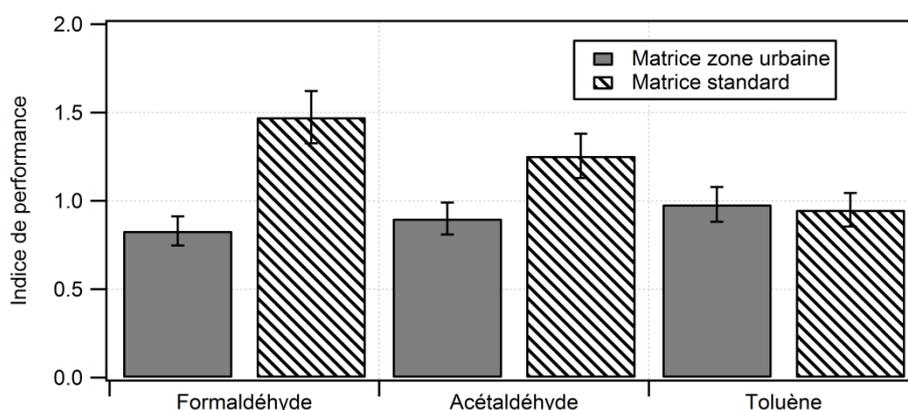


Figure III- 14 : Valeurs d'IP obtenues pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde lors de leur traitement par le Système-1 au cours du traitement de la matrice « standard » et de la matrice urbaine (T = 20 °C, RH = 50-60 %).

3.5 Bilan de la matrice « zone urbaine »

L'étude du traitement de la matrice « zone urbaine » au sein de la pièce expérimentale IRINA a permis de confirmer les performances contrastées entre les deux dispositifs retenus.

Influence de la nature du média / Outre le toluène, le Système-2, combinant la photocatalyse et l'adsorption, se caractérise par les indices de performances les plus élevés vis-à-vis des hydrocarbures de la matrice urbaine dont les COV spécifiques présentant une affinité particulière pour les

adsorbants carbonés. En revanche, le Système-1, purement photocatalytique, permet une élimination élevée des COV présentant une bonne affinité avec un photocatalyseur à base de TiO_2 .

Ainsi, la matrice urbaine permet de mieux discriminer les processus physico-chimiques clés impliqués dans chacun des dispositifs de traitement. Elle permet de mettre en lumière le fait que les technologies de traitement sont à sélectionner en fonction de la nature chimique des COV à traiter.

Influence de la composition matricielle / Une formation d'acétone est détectée lors du traitement de la matrice urbaine néanmoins, la contribution au bilan carbone reste négligeable. De plus, une influence de la composition de la matrice est particulièrement visible sur les IP du Système-1 vis-à-vis du formaldéhyde comme de l'acétaldéhyde. Ce comportement pourrait-être expliqué par une formation accentuée des COV oxygénés légers en tant que sous-produits de dégradation des autres COV.

4 Traitement de la matrice air intérieur « hospitalier »

La matrice « air hospitalier » comprend cinq COV, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'halothane, l'isopropanol et le toluène. Cette matrice se distingue de la matrice « standard » en termes de composition par la présence d'isopropanol et particulièrement d'halothane. Aucune étude n'a été menée jusqu'à présent sur le traitement de ce dernier composé. L'étude de cette matrice constitue donc la première étude d'un système de traitement vis-à-vis d'un environnement hospitalier contaminé par l'halothane.

La caractérisation complète de cette matrice est réalisée au sein de la pièce IRINA dans le but (i) de comparer les performances de ces deux systèmes de traitement en termes d'élimination de COV primaires de la matrice « air hospitalier » et de formation de sous-produits et (ii) d'évaluer la pertinence de ces système pour le traitement de l'air intérieur dans les hôpitaux.

4.1 Traitement de la matrice « air hospitalier »

4.1.1 Détermination des déclins naturels des COV de la matrice « air hospitalier »

Les déclins naturels des COV de la matrice « air hospitalier » sont déterminés sur une reproduction de trois expériences et sont reportés dans le Tableau III- 4 . Les concentrations injectées de chacun des COV au sein de la pièce expérimentale IRINA ont été variées entre 100 et 350 ppb. Les déclins naturels obtenus sont reproductibles avec un coefficient de variation limité à 14 %. Le déclin naturel des COV de cette matrice varient de 0,29 à 0,35 avec un coefficient de variation de 8 % entre les déclins des différents COV de la matrice. La comparaison entre les taux de déclins des COV et le taux de déclin de CO_2 montre des écarts limités à 5 % pour l'ensemble des COV de la matrice à l'exception de l'halothane pour lequel un écart de 18 % est constaté. Le terme de perte aux parois est donc peu significatif pour cette matrice aussi. Par ailleurs, dans le cas de l'halothane, cette valeur peut aussi être expliquée par ses caractéristiques physico-chimiques et notamment sa sensibilité au rayonnement solaire ce qui induirait une part de photolyse dans le déclin naturel.

Tableau III- 4 : Comparaison des déclin naturel des COV de la matrice « standard » au déclin de CO₂

matrice « air hospitalier »	Déclin COV (hr ⁻¹)	Déclin CO ₂ (hr ⁻¹)	Ecart par rapport au CO ₂ (%)
Formaldéhyde	0,30 ± 0,04		1
Acétaldéhyde	0,30 ± 0,04		1
Toluène	0,29 ± 0,03	0,30 ± 0,10	4
Isopropanol	0,31 ± 0,04		5
Halothane	0,35 ± 0,03		18

4.1.2 Détermination des déclin des COV de la matrice « air hospitalier » en présence des systèmes de traitement

Dans un deuxième temps, les déclin des COV en présence des dispositifs de traitement ont été déterminés sur trois reproductions d'expérience et sont présentés sur la Figure III- 15. D'une manière générale, les déclin en présence du Système-1 sont supérieurs à ceux du Système-2 pour l'ensemble des COV de la matrice, excepté pour l'halothane. L'écart le plus marqué entre les traitements des deux dispositifs est observé pour l'isopropanol.

Comme le montre la Figure III- 15, l'halothane se distingue des autres COV de la matrice, et se caractérise par le fait qu'aucun des deux systèmes ne montre une efficacité de traitement significative et reproductible vis-à-vis de ce COV. En effet, une variabilité de 50 % est observée pour le traitement de l'halothane par le Système-2. Du fait que le Système-1 ne présente aucune efficacité de traitement vis-à-vis de l'halothane, cette étude met en avant la limitation de la photocatalyse face au traitement ce composé. En revanche, les fiches métrologiques propose le charbon actif comme adsorbant pour retenir l'halothane [21, 22] donc, une adsorption de l'halothane favorable sur le charbon actif pourrait avoir lieu au niveau du média présent dans le Système-2. Néanmoins, la variabilité de 50 % observée suggère que l'efficacité d'adsorption dépend fortement de l'état initial du charbon actif et par conséquent des conditions du stockage du Système-2.

Plusieurs études montrent la capacité d'élimination photocatalytique de l'isopropanol [23-27]. L'étude de Xu et al. [23] montre que l'oxydation photocatalytique de l'isopropanol peut se dérouler selon deux voies: (i) via les espèces chimisorbées, le 2-propoxyde, formant directement CO₂; et/ou (ii) via la conversion de l'isopropanol en acétone, suivie d'une décomposition de l'oxyde de méesityle (produit de condensation aldolique de l'acétone) conduisant à des espèces formiates et finalement à CO₂. La deuxième voie de dégradation photocatalytique de l'isopropanol est également démontrée par Larson et al. [24] et Ohko et al. [25]. Du fait que le temps de résidence dans le Système-1 est 30 fois supérieur au Système-2 (cf. chapitre II 1.5), un traitement photocatalytique supérieur par le Système-1 est observé. Le Système-1 étant plus efficace en élimination de l'isopropanol par photocatalyse on peut s'attendre à une formation potentiellement accrue d'acétone par rapport au Système-2 (Cf. section 4.3).

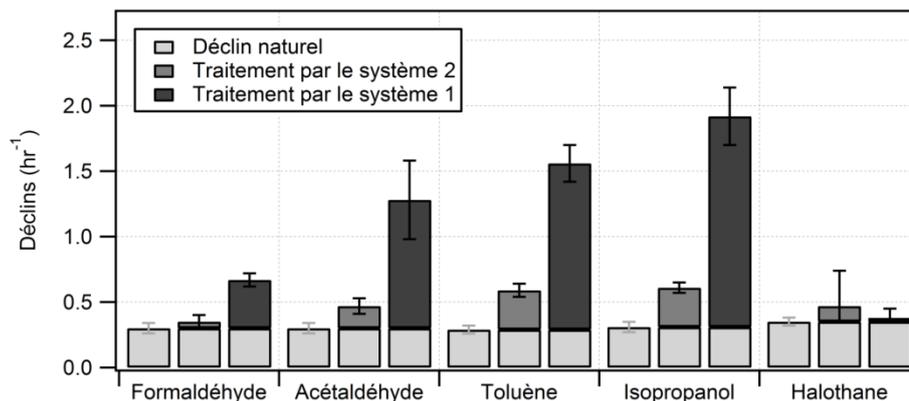


Figure III- 15 : Déclins naturels et en présence de chaque système de traitement des COV de la matrice « air hospitalier » dans IRINA ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH = 50-60\%$). Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types entre différentes reproductions d'expérience.

4.2 Indices de performance déterminés pour les COV de la matrice « air hospitalier »

Les valeurs d'indice de performance (IP) pour la matrice « air hospitalier » sont calculés sur la base des déclins déterminés pour chacun des systèmes et sont reportés sur la Figure III- 16. Le Système-1 se caractérise par un IP au moins trois fois supérieurs sur l'ensemble des COV de la matrice excepté l'halothane. Pour ce dernier composé, l'impact du traitement par le Système-1 est presque négligeable tandis qu'en présence du Système-2 un traitement est observé.

L'absence totale de traitement de l'halothane par le Système-1 suggère que ce type de COV serait très peu sensible à l'oxydation photocatalytique. Ce comportement pourrait être relié soit à sa volatilité élevée ($T_{eb} = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$) soit à sa saturation complète par des hétéroatomes halogénés limitant son interaction avec la surface du photocatalyseur. En tout état de cause, ce comportement questionne la pertinence de l'utilisation de dispositifs photocatalytique pour le traitement des espèces hautement halogénées et plus particulièrement le traitement des émissions de COV utilisés comme anesthésiant en milieu hospitalier. Néanmoins, aucune étude sur le traitement photocatalytique de l'halothane en phase gazeuse n'a été publiée, d'autres études sont nécessaires afin d'approfondir ce point. L'absence de traitement photocatalytique de l'halothane par le Système-1 suggère que le traitement de ce COV par le Système-2 repose principalement sur un processus d'adsorption à la surface du charbon actif du Système-2

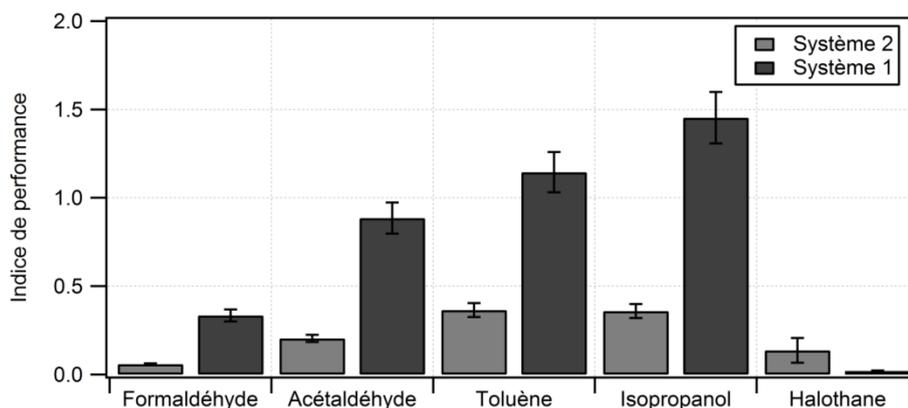


Figure III- 16 : Valeurs d'IP déterminée pour les composés de la matrice « air hospitalier » en présence de chaque système ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH = 50\text{-}60\%$). Les barres d'erreurs correspondent au coefficient de variations entre différentes reproduction d'expériences.

4.3 Etude de la formation de sous-produits lors du traitement de la matrice « air hospitalier »

Au cours du traitement de la matrice « air hospitalier » par les deux systèmes de traitement, un seul COV a été détecté et quantifié en tant qu'intermédiaire réactionnel, l'acétone. A la différence de la matrice urbaine pour laquelle l'acétone n'a été observée que lors du traitement par le Système-1, cet intermédiaire est détecté lors du traitement de l'air hospitalier par les deux dispositifs. Par ailleurs, les concentrations maximales en acétone lors du traitement de la matrice urbaine étaient de l'ordre de la dizaine de ppb alors qu'elles atteignent quelques centaines de ppb au cours du traitement de la matrice « air hospitalier » par les deux dispositifs. Les contributions de l'acétone au bilan carbone sont calculées en présence des deux systèmes en tenant compte des concentrations initiales de l'ensemble des composés de la matrice hospitalier excepté l'halothane, composé peu réactif. Des contributions variables allant jusqu'à 44 % et 34 % respectivement pour le Système-1 et le Système-2 sont observées. Ce qui peut impacter transitoirement la qualité de l'air de la pièce dans laquelle fonctionne le dispositif.

La formation accrue d'acétone lors du traitement de la matrice « air hospitalier » peut être directement reliée à la présence d'isopropanol dans cette matrice (cf. 4.1.2). La contribution de l'acétone au bilan carbone plus élevée en présence du Système-1 indique que la formation de l'acétone avec ce dernier dispositif est plus importante par rapport au Système-2. Par conséquent, l'hypothèse proposée sur le fait qu'un système plus efficace vis-à-vis de la dégradation de l'isopropanol par photocatalyse, ici Système-1, est plus prompt à former de l'acétone, est validée.

La Figure III- 17 présente une comparaison des valeurs d'IP obtenues pour le traitement du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde présents dans la matrice hospitalière, avec les valeurs d'IP précédemment obtenues lors du traitement individuel de ces composés. La Figure III- 17 met en évidence une diminution des IP d'un facteur 2 pour l'acétaldéhyde et d'un facteur 5 pour le formaldéhyde en présence du Système-1 ainsi qu'une diminution de l'IP du formaldéhyde d'un facteur 3 en présence du Système-2.

Les deux hypothèses déjà proposées concernant (i) l'adsorption préférentielle des autres COV de la matrice hospitalier (toluène et IPA) retardant l'adsorption des plus légers et (ii) l'hypothèse selon laquelle les COV de la matrice « air hospitalier » conduisent à la formation du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde en tant que sous-produits diminuant alors leurs déclinés apparents au sein de la pièce IRINA restent envisagées.

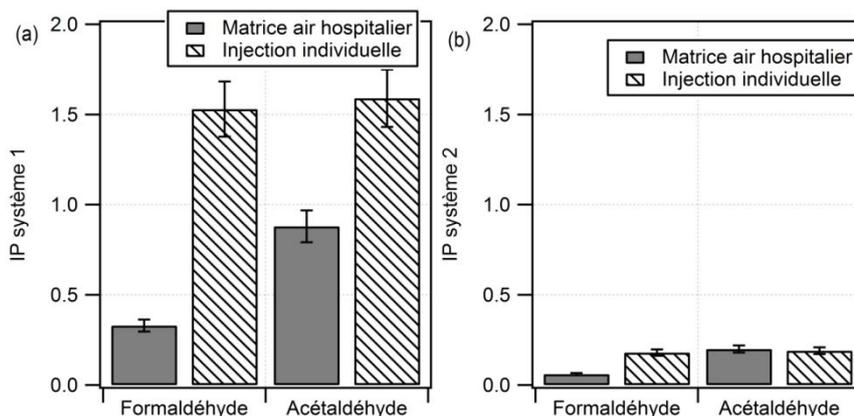


Figure III- 17 : Valeurs d'IP obtenues pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde lors de leur traitement par le Système-1 (a) et par le Système-2 (b) à la fois en traitement individuel et au sein de la matrice urbaine Système-1 ($T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH = 50-60\%$).

4.4 Comparaison de la matrice « air hospitalier » avec la matrice « standard »

Les IP du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et du toluène déterminés pour les deux matrices, standard et air hospitalier, en présence des deux systèmes sont comparés. Les écarts d'IP calculés pour le traitement des deux matrices restent non significatifs pour le traitement du toluène avec les deux dispositifs.

Concernant les COVO légers, les valeurs d'IP obtenues pour les deux matrices sont présentées sur la Figure III- 18. Comme le montre la Figure III- 18, les IP pour le traitement de la matrice « air hospitalier » sont inférieurs à ceux précédemment déterminés pour la matrice « standard ». Un écart d'environ 70 % pour le traitement du formaldéhyde par les deux dispositifs ainsi qu'un écart de 30 % pour le traitement de l'acétaldéhyde par le Système-1 sont constatés.

Les performances moindres des deux dispositifs vis-à-vis de la matrice hospitalière mettent en avant un impact de la composition des matrices sur les performances des systèmes vis-à-vis d'un même COV.

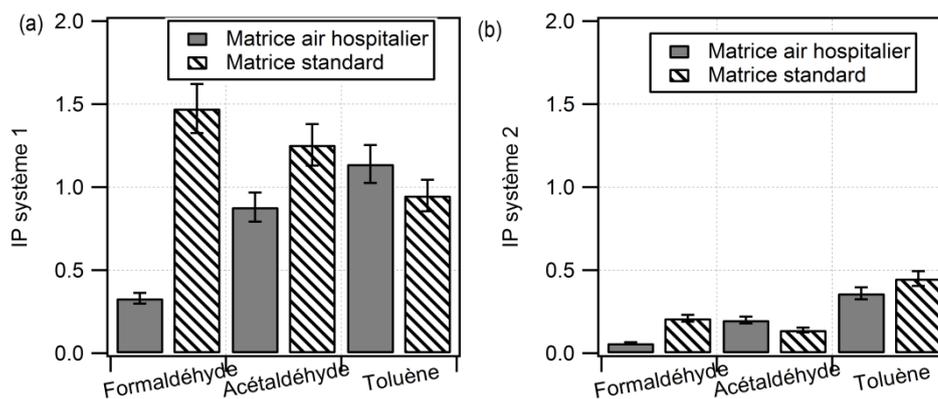


Figure III- 18 : Valeurs d'IP obtenues pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde lors de leur traitement par le Système-1 (a) et par le Système-2 (b) au cours du traitement de la matrice « standard » et air hospitalier (T = 20 °C, RH = 50-60 %).

4.5 Bilan de la matrice « air hospitalier »

Influence de la composition matricielle /

L'étude du traitement de la matrice « air hospitalier » au sein de la pièce IRINA met en évidence l'incapacité des deux dispositifs à traiter le composé le plus typique de cette matrice, l'halothane. En plus de l'acétone formée en tant que sous-produit gazeux, les performances de traitement des deux systèmes vis-à-vis de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde sont plus faibles en présence de la matrice « air hospitalier » par rapport à la matrice « standard » et aux injections individuelles. Cette baisse de performance peut être interprétée en termes de formation de ces deux composés en tant que sous-produits ou par une compétition d'adsorption sur le média.

Tout en évitant d'extrapoler le comportement de l'halothane à tous les COV halogénés utilisés dans les hôpitaux pour l'anesthésie, ce résultat questionne la pertinence de la mise en œuvre de tels dispositifs pour le traitement des COV halogénés en milieu hospitalier.

Les performances de traitement d'un même COV par un même système ne peuvent pas être extrapolées d'un mélange de COV à un autre. De fait, de manière à prédire le comportement d'un système, ses performances doivent idéalement être évaluées sur une matrice proche de la composition de l'air intérieur qu'il aura à traiter.

5 Etude de la matrice air intérieur « bâtiment bois »

La matrice bâtiment bois comporte quatre COV en commun avec la matrice « standard », le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone et le toluène. Elle ne diffère donc de la matrice proposée par la norme XP B 44 013 [12] et de la matrice « standard » que par la présence de l' α -pinène. Cette matrice permet d'évaluer l'impact de l'ajout d'un monoterpène, COV caractérisé par une forte occurrence dans les environnements intérieurs, sur le comportement des dispositifs de traitement.

Comme pour les matrices précédemment étudiées, la première étape de la caractérisation de la matrice « bâtiments bois » porte sur l'étude de l'efficacité de traitement des deux systèmes afin de comparer leurs performances respectives en termes d'élimination de COV primaires et de formation de sous-produits. Dans un second temps, une comparaison est établie entre les résultats de la matrice bois et ceux de la matrice « standard » afin de mettre en évidence un éventuel effet de matrice.

5.1 Traitement de la matrice « bâtiments bois »

5.1.1 Détermination des déclin naturels des COV de la matrice « bâtiments bois »

Les déclin naturels des COV de la matrice « bâtiments bois » ont été déterminés et sont reportés dans le Tableau III- 5. Les concentrations injectées dans la pièce expérimentale IRINA pour chacun des COV ont été variées entre 100 et 350 ppb. Les déclin naturels obtenus sont reproductibles avec des coefficients de variation limités à 10 %. Les déclin naturels des COV de la matrice bâtiment bois varient de 0,30 à 0,36 hr⁻¹, avec un coefficient de variation limité à 7 % entre les déclin des différents COV de la matrice. Par rapport au taux de renouvellement d'IRINA, les déclin des COV présentent un écart inférieur à 19 % par rapport au déclin de CO₂ indiquant à nouveau une adsorption non significative aux parois d'IRINA quelle que soit la nature du COV injecté. L'écart le plus important est observé pour l' α -pinène caractérisé par la volatilité la plus faible.

Tableau III- 5: Comparaison des déclin naturel des COV de la matrice « bâtiments bois » au déclin de CO₂ (T = 20 °C, RH = 50-60 %).

Matrice « standard »	Déclin COV (hr ⁻¹)	Déclin CO ₂ (hr ⁻¹)	Ecart par rapport au CO ₂ (%)
Formaldéhyde	0,33 ± 0,04		10
Acétaldéhyde	0,31 ± 0,05		3
Acétone	0,30 ± 0,04	0,30 ± 0,10	1
α -pinène	0,36 ± 0,02		20
Toluène	0,31 ± 0,01		3

5.1.2 Détermination des déclin des COV de la matrice « bâtiments bois » en présence des systèmes de traitement

Après la détermination des déclin naturels des COV de la matrice « bâtiments bois », les déclin en présence des systèmes de traitement sont déterminés sur cinq reproductions d'expériences. Les déclin correspondant aux traitements par les dispositifs sont présentés sur la Figure III- 19.

Des comportements similaires aux matrices précédentes sont observés : le Système-1 présente les meilleurs déclin de traitement vis-à-vis de l'ensemble des COV de la matrice excepté l'acétone. Pour l'acétone les deux systèmes présentent des traitements similaires.

Concernant l' α -pinène, composé typique de cette matrice, il est mieux traité par le Système-1, comme la majorité des COV étudiés auparavant. Un déclin 6 fois plus élevé en présence du Système-1 est constaté. Ce résultat indique qu'à la différence du benzène et du 2-pentène, mieux traités par le Système-2 et donc probablement principalement traité par adsorption, l' α -pinène est certainement principalement traité par photocatalyse. Néanmoins, il existe très peu d'information dans la littérature concernant l'adsorption des terpènes sur charbon actif. Afin de pouvoir discuter l'efficacité de traitement de chacun des systèmes il était important de discriminer les différents processus pouvant avoir lieu en présence des systèmes de traitement : adsorption, ozonolyse et photocatalyse. Les résultats de l'ensemble des expériences permettant de faire la part entre la contribution de l'adsorption et de la photocatalyse pour un monoterpène pour chacun des systèmes sont présentés en détails dans le chapitre IV.

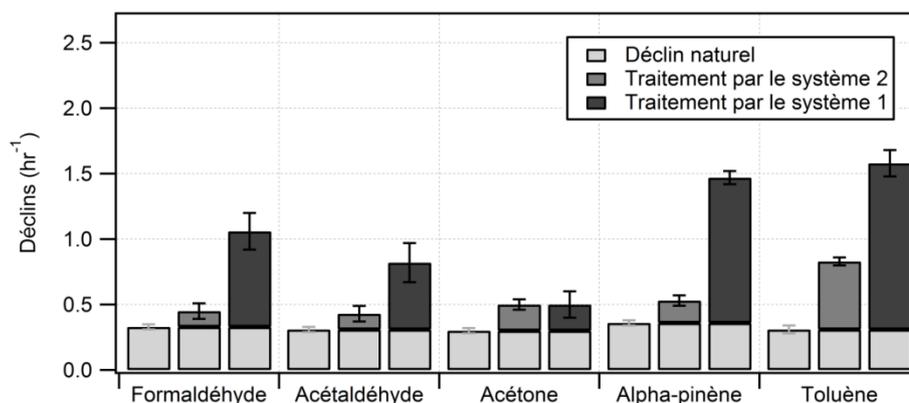


Figure III- 19 : Déclin naturels et en présence de chaque système de traitement des COV de la matrice bâtiment bois dans IRINA ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{RH} = 50\text{-}60\%$). Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types entre différentes reproductions d'expérience.

5.2 Indices de performance déterminés pour les COV de la matrice « bâtiment bois »

Les valeurs d'IP des COV de la matrice bâtiment bois ont été déterminée et reportées sur la Figure III-20. Les performances les plus élevées sont observées en présence du Système-1. Pour les deux systèmes, le toluène est le COV caractérisé par les IP les plus élevés. Dans le cas du Système-1, la

valeur d'IP est cinq fois plus élevée pour l' α -pinène qu'en présence du Système-2, appuyant le fait que la photocatalyse est probablement la voie de traitement principale de ce composé.

Néanmoins, le Système-1 montre des valeurs d'IP pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, en présence de la matrice bois, inférieures à celles observées pour le traitement des matrices standard et urbaine et pour les traitements individuels. Ce comportement confirme clairement l'importance de la composition de la matrice gazeuse de référence pour qualifier les systèmes de traitement puisque la matrice influence directement les performances de traitement d'un même COV.

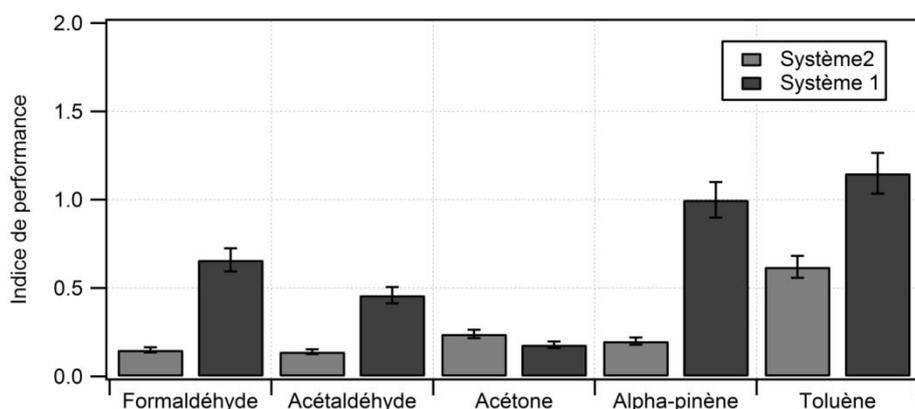


Figure III- 20 : Valeurs d'IP déterminées pour les composés de la matrice « bâtiments bois» en présence de chaque systèmes (T = 20°C, RH = 50-60 %). Les barres d'erreurs correspondent au coefficient de variations entre différentes reproduction d'expériences

5.3 Etude de la formation de sous-produits lors du traitement de la matrice « bâtiment bois »

Les valeurs d'IP du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et de l'acétone déterminées pour le traitement de la matrice bois, comparées aux valeurs précédemment déterminées pour les études individuelles de ces composés mettent en évidence des performances moindres du Système-1 pour traiter ces composés en matrice bois.

L'étude d'Ourrad et al. [18] sur l'oxydation photocatalytique du limonène montre que ce composé est fortement adsorbé sur le photocatalyseur. La matrice bois comporte l' α -pinène, un composé présentant des propriétés physico-chimiques proches du limonène et caractérisé par une masse molaire identique au limonène. Ce COV est donc susceptible de s'adsorber sur le photocatalyseur et de retarder l'accès à des COV plus légers. Par conséquent, l'hypothèse suggérant que l'adsorption préférentielle de COV lourds retardant l'adsorption des plus légers pourrait expliquer la diminution de performance du Système-1 vis-à-vis du formaldéhyde de l'acétaldéhyde et de l'acétone [28]. De plus, l'étude d'Ourrad et al. [18] met en évidence une formation de COV légers en tant que sous-produits gazeux de dégradation du limonène. Ainsi, l'hypothèse de la formation de ces trois COV légers en tant que sous-produits gazeux de la matrice « bâtiments bois», diminuant alors les déclin

apparents de ces composés reste également valable. Des études du comportement du Système-1 face à des injections individuelles de l' α -pinène pourraient permettre de valider ces hypothèses.

Une caractérisation de la phase particulaire est réalisée en présence des deux dispositifs lors du traitement de la matrice bois au sein de la pièce expérimentale. Les niveaux de blanc en particules de la pièce IRINA sont mesurés en absence et en présence des dispositifs de traitement afin d'évaluer une émission de particules liée aux systèmes ou à une remise en suspension des particules de la pièce IRINA. En l'absence de systèmes de traitement, le niveau de blanc est de 2000 ± 500 particules.cm⁻³. En présence des systèmes, aucun impact significatif sur le niveau de blanc n'est observé, les variations des nombres de particules restent comprises dans la variabilité de la mesure.

L'évolution du nombre et de la granulométrie des particules au cours du traitement de la matrice « bâtiments bois » est ensuite évaluée en utilisant un SPMS. En présence des deux dispositifs, des distributions unimodales sont observées avec un diamètre moyen se décalant de 17 nm à 60 nm. Du fait qu'aucune variation n'est observée en absence des COV, les particules formées sont attribuées à une production de sous-produits particuliers (AOS). Ce résultat est confirmé par l'étude de Ourrad et al. [18] qui montre que la photocatalyse du limonène pour une concentration de l'ordre de quelques centaines de ppb conduit à la formation d'AOS. Néanmoins, le niveau d'AOS produit par le Système-2 est plus important que celui produit par le Système-1. L'efficacité moindre du Système-2 pour éliminer l' α -pinène et l'absence de formation de sous-produits gazeux suggère un avancement faible du processus d'oxydation pour ce système. Ce point est abordé plus en détail dans le chapitre IV.

La mise en évidence d'une production d'AOS en conditions typiques de l'air intérieur questionne l'innocuité des dispositifs de traitements vis-à-vis de la conversion des composés monoterpéniques en nanoparticules.

5.4 Comparaison de la matrice bâtiment bois avec la matrice « standard »

En présence du Système-2 aucune variation significative des valeurs d'IP des COV communs entre la matrice bois et la matrice « standard » n'est constatée, indiquant que la composition de la matrice bois ne présente pas un effet sur le traitement de ces composés par le Système-2.

En revanche, en présence du Système-1, les valeurs d'IP des COVO légers de la matrice « standard » chutent. Les IP déterminés pour les deux matrices standard et bâtiments bois en présence du Système-1 sont présentés sur la Figure III- 21. Comme le montre la Figure III- 21, une efficacité d'élimination inférieure est observée pour le traitement de la matrice « bâtiments bois » par le Système-1. Des écarts atteignant 55 % pour le traitement du formaldéhyde, 63 % pour le traitement de l'acétaldéhyde et 60 % pour le traitement de l'acétone sont constatés.

L'étude de la matrice bâtiment bois montre que l'ajout de l' α -pinène présente un double impact sur les performances des systèmes :

- Une diminution des performances du système-1 vis-à-vis du traitement du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et de l'acétone qui pourrait être expliquée par (i) une adsorption préférentielle de l' α -pinène limitant le traitement des COVO légers, et/ou (ii) une formation

de ces composés en tant que sous-produits gazeux du traitement des autres composés de la matrice.

- Une formation d'AOS au cours de traitement, probablement liée à un processus d'oxydation photocatalytique incomplet de l' α -pinène.

L'effet de l'ajout des terpènes sur les performances des systèmes sera abordé dans la matrice « produits ménagers » qui comprend deux monoterpènes (cf. 6).

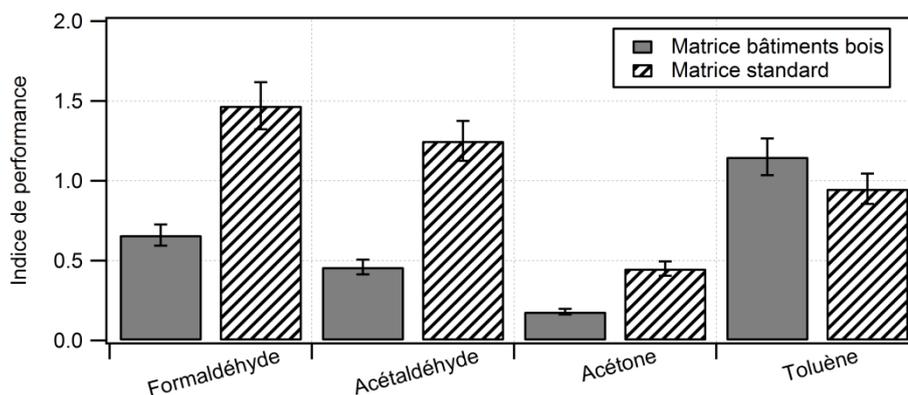


Figure III- 21 : Indices de performance déterminés pour le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone en présence du Système-1 au cours du traitement des matrices standard et bâtiment bois ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{RH} = 50\text{-}60\%$).

5.5 Bilan de la matrice « bâtiments bois»

L'étude du traitement de la matrice bois au sein d'IRINA a permis de confirmer les performances contrastées entre les deux dispositifs.

Influence de la composition matricielle / La composition de la matrice bois affecte les IP du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et de l'acétone lorsque cette matrice est traitée par le Système-1, suggérant une compétition d'adsorption ou une formation possible de ces COVO en tant que sous-produits gazeux. L'étude de cette matrice confirme l'influence directe de la composition de la matrice modèle sur les performances d'élimination de certains COV clés. Il apparaît donc essentiel de tester les dispositifs sur une matrice représentative de l'environnement dans lequel ils seront installés afin d'évaluer avec la plus grande justesse leur performances réelles.

Sous-produits particuliers / Au cours du traitement de cette matrice par les deux dispositifs une formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) à partir de l' α -pinène est mise en évidence. En présence du Système-2, le traitement plus limité d' α -pinène, l'absence de sous-produits gazeux ainsi que la formation plus importante d'AOS suggèrent un processus d'oxydation moins avancé que celui

induit par le système-1. Néanmoins la formation de tels sous-produits questionne l'innocuité des systèmes de traitement en air intérieur.

6 Etude de la matrice air intérieur « produits ménagers »

La matrice « produits ménagers » comporte trois COV en commun avec la matrice « standard », le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le toluène. Elle s'en différencie par la présence de deux monoterpènes (limonène et α -pinène) et l'isopropanol. L'étude de cette matrice permettra de comparer les performances des deux systèmes face à une matrice plus complexe que la matrice bois et d'évaluer l'impact de la présence d'un mélange de terpènes sur le traitement des COV légers.

6.1 Traitement de la matrice « produits ménagers»

6.1.1 Détermination des déclin naturels des COV de la matrice « produits ménagers»

Les déclin naturels des COV de la matrice « produits ménagers » dans la pièce IRINA sont déterminés sur trois expériences distinctes afin d'évaluer la reproductibilité de ces déclin et l'adsorption de ces COV sur les parois d'IRINA. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau III-6. Les déclin naturels des COV de la matrice « produits ménagers» présentent une dispersion entre COV inférieure à 8%, leurs déclin naturels variant de 0,28 à 0,34 hr⁻¹. Le coefficient de variation calculé sur la reproduction de différentes expériences est inférieur à 7 %. Par rapport au taux de déclin de CO₂, un écart inférieur à 13 % est observé validant le fait que le phénomène de perte des COV aux parois reste négligeable.

Tableau III- 6 : Comparaison des déclin naturel des COV de la matrice « bâtiments bois» au déclin de CO₂ (T = 20 °C, RH = 50-60 %).

matrice « produits ménagers»	Déclin COV (hr ⁻¹)	Déclin CO ₂ (hr ⁻¹)	Ecart par rapport au CO ₂ (%)
Formaldéhyde	0,31 ± 0,02		4
Acétaldéhyde	0,29 ± 0,02		3
Isopropanol	0,28 ± 0,02	0,30 ± 0,10	5
α -pinène	0,33 ± 0,02		11
d-limonène	0,34 ± 0,02		13

6.1.2 Détermination des déclin des COV de la matrice « produits ménagers » en présence des systèmes de traitement

Les déclin correspondants aux traitements des COV de la matrice « produits ménagers » par chaque dispositif de traitement sont présentés sur la Figure III- 22. Comme le montre la Figure III- 22, pour la matrice « produits ménagers », le Système-1 est plus efficace que le Système-2 vis-à-vis de l'élimination de l'ensemble des COV de cette matrice avec des ratios de traitement allant de 4 pour le traitement du formaldéhyde jusqu'à 7 pour le traitement des terpènes.

Néanmoins, les déclin de traitement par le Système-1 observés pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sont 38 % et 27 % plus faibles respectivement par rapport à la matrice bois précédemment étudiée ce qui tend à confirmer l'impact négatif des terpènes sur le traitement de ces COVO. De plus le traitement de l'isopropanol est également affecté au sein de cette matrice. En effet, un déclin de traitement 35 % plus faible par rapport à la matrice hospitalière est observé. La masse molaire supérieure des terpènes de cette matrice par rapport aux autres COV considérés jusqu'alors, ainsi que leur volatilité moindre pourrait expliquer un ralentissement global du processus d'oxydation en présence de la matrice « produit ménagers », via une interaction privilégiée des terpènes à la surface des photocatalyseurs, au détriment des COV plus légers.

Les différences de performances entre les deux dispositifs vis-à-vis du traitement spécifique des terpènes seront discutées plus en détail dans le chapitre IV. De plus, l'impact de la présence d'un mélange de terpènes sur les performances des dispositifs sera abordé dans le chapitre V où les dispositifs sont placés face à un événement de pollution réel et complexe en COV, dont 7 terpènes.

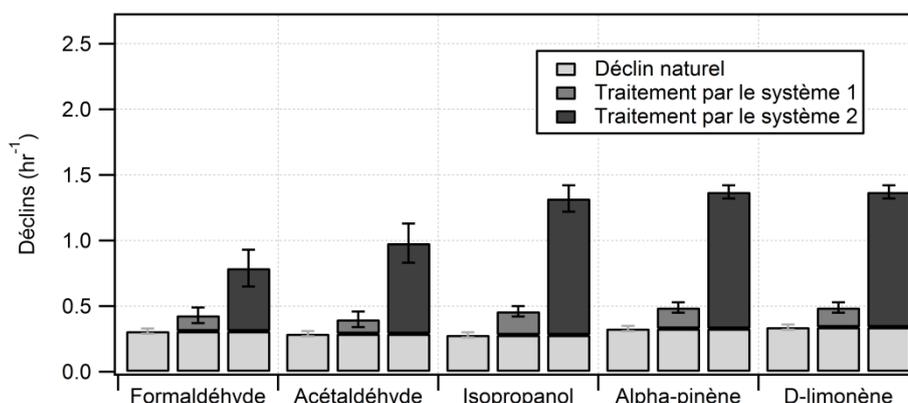


Figure III- 22 : Déclin naturels et en présence de chaque système de traitement des COV de la matrice « produits ménagers » dans IRINA (T = 20 °C, RH = 50-60 %). Les barres d'erreurs correspondent aux écarts-types entre différentes reproductions d'expérience.

6.2 Indices de performance déterminés pour les COV de la matrice « produits ménagers »

Les valeurs des déclinés naturels et des déclinés en présence des systèmes de traitement déterminés dans la pièce IRINA pour la matrice bois ont permis de calculer les valeurs d'indice de performance. Ceux-ci sont reportés sur la Figure III- 23. Les deux dispositifs présentent des comportements particulièrement contrastés.

Les performances les plus élevées sont observées en présence du Système-1. Du point de vue des indices de performance par COV, les valeurs obtenues en présence du Système-2 sont toutes inférieures à 0,2. Dans le cas du Système-1 les valeurs d'IP les plus élevées sont observées pour l'isopropanol et les terpènes alors qu'elles chutent de près d'un facteur 5 en présence du Système-2.

A la différence des observations faites pour les matrices standard et urbaine vis-à-vis desquelles le Système-1 montrait des valeurs maximales d'IP pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, en présence des matrices bois et produits ménagers, les valeurs d'IP pour les deux carbonyles sont inférieures à celles des autres COV. Ce type de comportement suggère une difficulté pour le Système-1 à permettre un avancement important du processus d'oxydation en présence de terpènes par rapport aux matrices précédemment étudiées, confirmant ainsi l'importance de la composition de la matrice gazeuse de référence pour qualifier les systèmes de traitement.

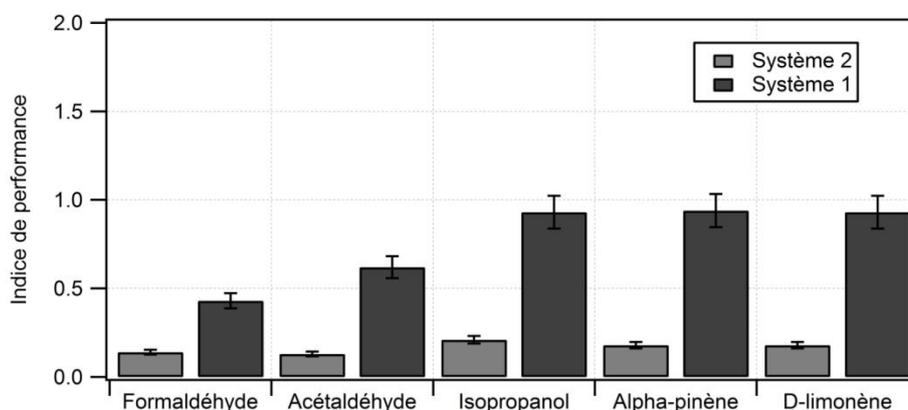


Figure III- 23 : Valeurs d'IP déterminées pour les composés de la matrice « produits ménagers » en présence de chaque système de traitement (T = 20 °C, RH = 50-60 %). Les barres d'erreurs correspondent au coefficient de variations entre différentes reproduction d'expériences.

6.3 Etude de la formation de sous-produits lors du traitement de la matrice « produits ménagers »

Au cours du traitement de la matrice « produits ménagers » par les deux systèmes de traitement, un seul intermédiaire réactionnel a été détecté et quantifié, il s'agit de l'acétone. L'acétone n'a été observé que lors du traitement de la matrice « produits ménagers » et uniquement pour le Système-

1. Aucun sous-produits ou intermédiaire réactionnel n'a été détecté lors de la mise en œuvre du Système-2.

La formation d'acétone observée lors du traitement de la matrice « produits ménagers » (Figure III-24) par le Système-1 est très similaire à celle observée lors du traitement de la matrice urbaine et de la matrice « air hospitalier » en termes de dynamique temporelle. La concentration maximale en acétone dépasse 60 ppb lors du traitement de la matrice « produits ménagers », ce qui correspond à une contribution maximale de 7 % au bilan carbone global.

Concernant la phase particulaire, lors du traitement de la matrice « produits ménagers » au sein d'IRINA par les deux dispositifs une formation d'AOS est détectée confirmant les résultats obtenus pour la matrice bois. Néanmoins, la présence d'un mélange de terpènes dans la matrice « produits ménagers » induit une formation de particules plus accentuée par rapport aux résultats observés pour la matrice bois. Encore une fois le Système-2 génère plus de particules que le Système-1, appuyant l'hypothèse d'une capacité limitée du Système-2 à oxyder les terpènes.

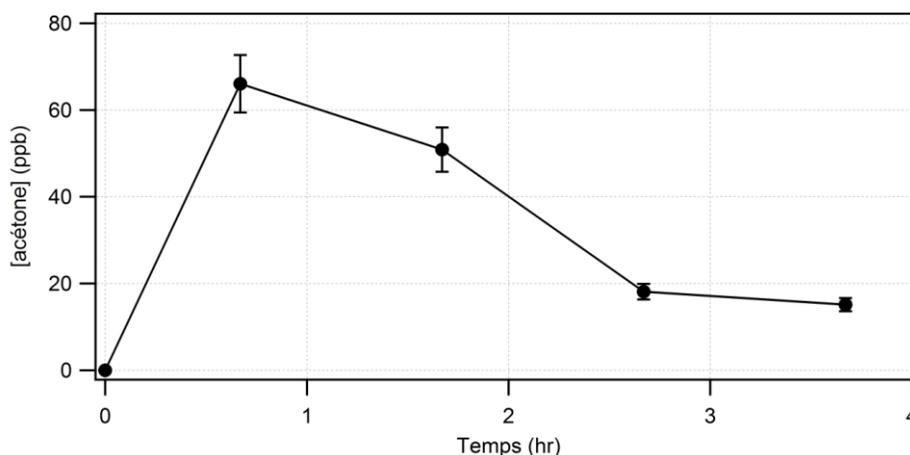


Figure III- 24 : profil de concentration d'acétone formé lors du traitement de la matrice « zone urbaine » en présence du Système-1 (T = 20 °C, RH = 50-60 %). Les barres d'erreurs correspondent à l'écart-type entre 3 reproductions d'expériences.

6.4 Comparaison de la matrice produit ménager avec la matrice « standard »

Les IP du formaldéhyde et l'acétaldéhyde déterminés en présence du Système-1 pour les deux matrices, standard et « produits ménagers » sont présentés sur la Figure III- 25 . Comme le montre la Figure III- 25, les IP obtenus pour le traitement de la matrice « produits ménagers » sont inférieurs à ceux précédemment déterminés pour la matrice « standard » . Un écart de 71 % et 50 % respectivement pour le traitement du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde par le Système-1 sont constatés. Les deux hypothèses proposées pour la matrice « bâtiments bois » (cf. 5.4) concernant une adsorption préférentielle des terpènes et la formation des COVO légers en sous-produits gazeux restent valables.

Néanmoins, les écarts observés par rapport à la matrice « standard » pour le traitement de la matrice « produits ménagers » sont supérieurs aux écarts observés pour le reste des matrices spécifiques, suggérant que cette matrice présente l'effet de matrice le plus accentué sur le comportement des systèmes parmi les 5 matrices choisies. Ce comportement suggère que la présence des terpènes permet une bonne évaluation des performances d'un dispositif de traitement et une meilleure discrimination entre les performances de deux dispositifs distincts.

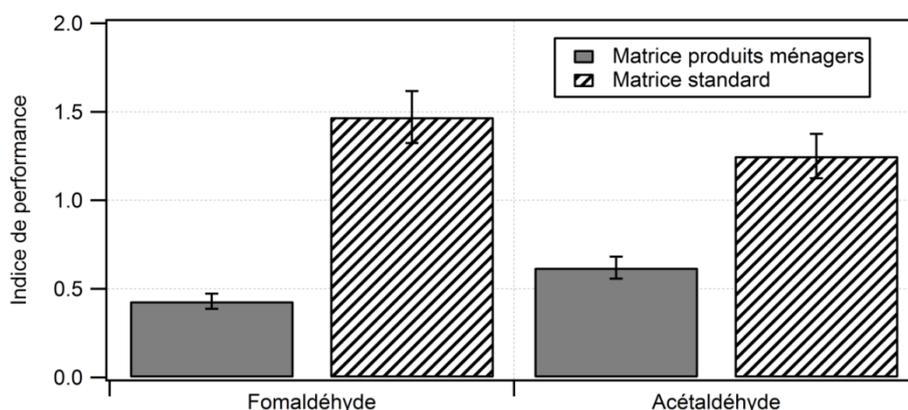


Figure III- 25 : Indices de performance déterminés pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde en présence du Système-1 au cours du traitement des matrices standard et produits ménagers ($T = 20^{\circ}\text{C}$, $\text{RH} = 50\text{-}60\%$).

6.5 Bilan de la matrice « produits ménagers »

L'étude du traitement de la matrice « produits ménagers » au sein d'IRINA a permis la meilleure visualisation des importants écarts entre les performances des systèmes étudiés.

Influence de la composition matricielle / Cette matrice présente l'impact négatif le plus important sur les valeurs d'IP du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde lorsqu'elle est traitée par le Système-1. Néanmoins, ce dernier système se caractérise par les meilleures performances sur l'ensemble des COV de la matrice.

Sous-produits / La caractérisation de sous-produits générés a mis en évidence la formation de l'acétone par le Système-1 et d'AOS par les deux systèmes. Outre l'acétone, la formation du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde en tant que sous-produits gazeux est également probable.

Les résultats obtenus pour le traitement de cette matrice mettent en avant l'intérêt : (i) de l'ajout des terpènes à la matrice proposée par la norme existante, et (ii) d'associer la mesure de particules (comptage et granulométrie) de manière à mettre éventuellement en évidence la formation d'AOS au cours du traitement photocatalytique des terpènes.

7 Bilan du chapitre III

Les travaux conduits sur chacune des matrices ont permis de faire apparaître plusieurs points complémentaires visant à assurer une évaluation plus pertinente des dispositifs de traitement d'air intérieur. Ces éléments permettent d'émettre des recommandations en termes d'évolution des protocoles normatifs.

Indice de performance / Les déclinés naturels et liés aux traitements ont été déterminés pour l'ensemble des matrices. Les déclinés obtenus ont été ensuite utilisés pour calculer les valeurs de CADR tels que proposé par la norme XP B 44 013. Les CADR n'intégrant pas les débits de fonctionnement des dispositifs, l'indice de performance a été défini afin de permettre une comparaison plus pertinente des systèmes. Néanmoins, du fait que les débits de fonctionnement des dispositifs étudiés ne présentent que 30 % d'écart, les tendances des CADR et des IP restent équivalentes dans le cadre de ces travaux. L'utilisation des IP est particulièrement nécessaire dans le cas où des systèmes caractérisés par des débits très contrastés sont testés au sein d'une pièce ou d'une enceinte de même volume.

Volume de l'enceinte de test / La comparaison des résultats obtenus pour la matrice « standard » obtenus (i) dans la pièce IRINA et (ii) dans l'enceinte de 1 m³ a permis de mettre en évidence des performances plus contrastées des dispositifs dans IRINA. Les performances supérieures sont observées pour le Système-1. Elles peuvent atteindre un facteur supérieur à 10 pour certains COV légers en termes d'IP. Ces résultats montrent que le volume de l'enceinte de test influence directement les performances des dispositifs. Par ailleurs, la mise en œuvre d'une enceinte de volume réaliste permet de rendre compte avec un meilleur contraste des performances respectives des dispositifs. L'utilisation de pièces expérimentales de volume réaliste est donc à privilégier pour améliorer le contraste, la qualité et la représentativité des tests de performances des dispositifs de traitement d'air.

Comparaison des performances entre les matrices gazeuses / Les matrices gazeuses étudiées sont spécifiques de divers environnements intérieurs. Il a été montré que les performances des deux systèmes dépendent fortement de la composition de la matrice à traiter. La Figure III- 26 propose un résumé des résultats présentés dans ce chapitre. Elle montre les valeurs d'IP obtenues en présence du Système-1 et du Système-2 pour chacune des matrices étudiées. Des représentations graphiques en étoiles sont proposées. Les axes correspondent aux différents COV appartenant à chacune des matrices. Les COV communs entre les différentes matrices sont présentés sur les mêmes axes afin de permettre une meilleure comparaison. En fonction de la matrice, l'aire, ainsi que la forme des empreintes obtenues varient. Ces représentations permettent une visualisation claire des capacités de traitement d'un système et une comparaison des performances des deux systèmes face aux différentes matrices:

- Le Système-1 est plus performant que le Système-2 sur l'ensemble des matrices excepté la matrice urbaine. Pour cette dernière, Le Système-1, purement photocatalytique, permet une élimination élevée des COV présentant une bonne affinité avec un photocatalyseur à base de TiO₂ (toluène, formaldéhyde acétaldéhyde) ; en revanche, le Système-2, combinant adsorption et photocatalyse permet une élimination supérieure

des COV hydrocarbures présentant une affinité particulière pour les adsorbants carbonés.

- Aucun des systèmes n'a présenté d'efficacité pour l'élimination de l'halothane présent dans la matrice hospitalière ainsi la pertinence de la mise en œuvre de tels dispositifs pour le traitement des COV en milieu hospitalier est questionnée.
- La matrice « produits ménagers » permet la meilleure visualisation des écarts de performances entre les deux systèmes étudiés, mettant en avant l'intérêt de l'ajout des terpènes à la matrice proposée par la norme.

Influence de la composition d'une matrice sur le traitement individuel de COV / Le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le toluène sont des composés communs à chacune des cinq matrices gazeuses étudiées. La présence de ces trois COV au sein des matrices a permis d'évaluer l'influence de la composition de la matrice gazeuse sur le traitement de ces trois composés (Figure III- 27).

Quelle que soit la matrice au sein de laquelle le toluène est traité, les valeurs d'IP obtenues par les deux systèmes de traitement ne varient pas de plus de 10 % pour le Système-1 et de 20 % pour le Système-2 par rapport au traitement individuel du toluène. Le traitement du toluène est donc peu impacté par la présence des autres COV au sein des différentes matrices.

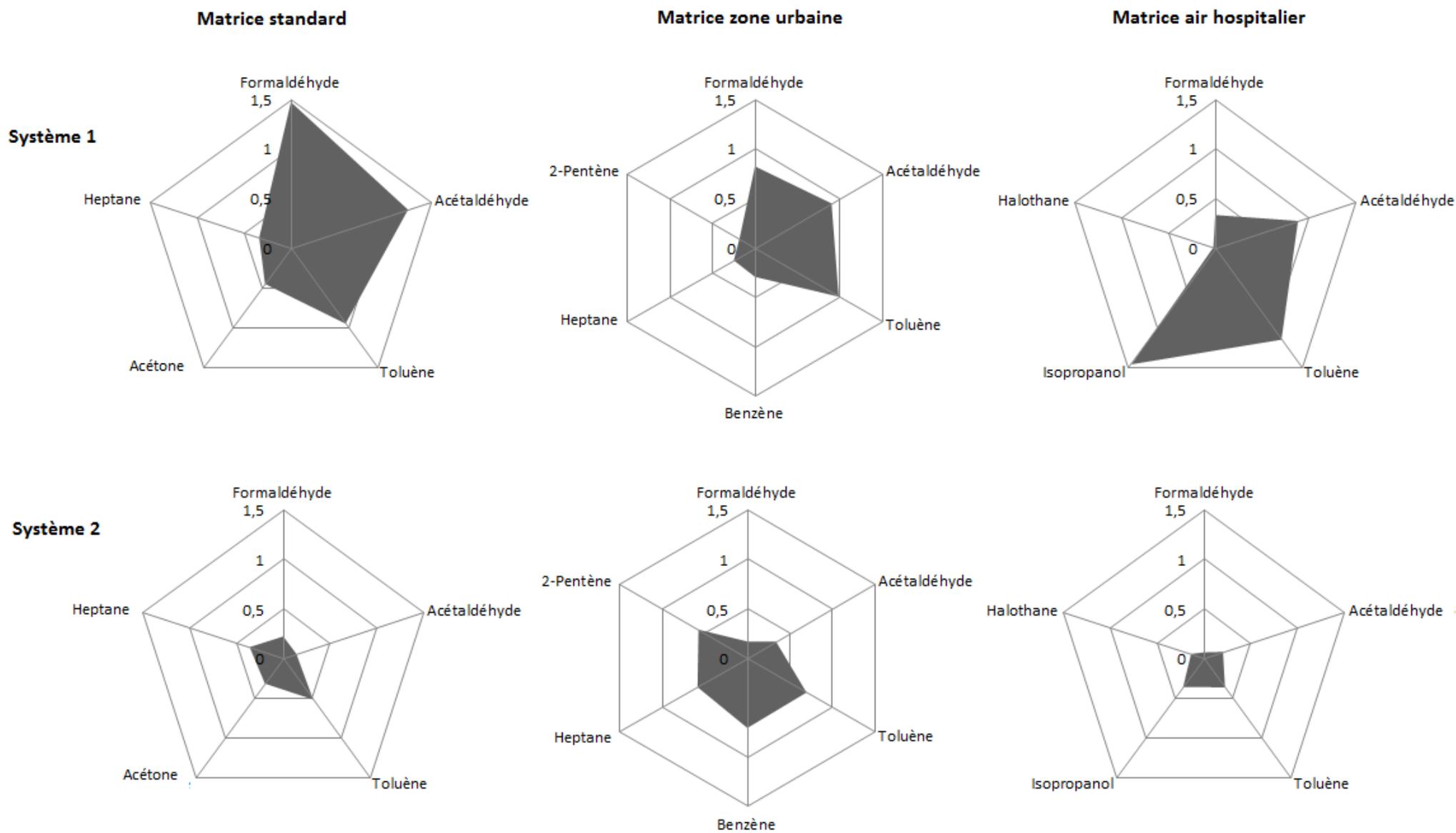
Le formaldéhyde présente en revanche un comportement très différent. Bien que ses valeurs d'IP déterminées au sein de la matrice « standard » soient très proches de celles observées au cours de son traitement individuel, il apparaît que les IP du formaldéhyde chutent fortement pour les autres matrices lorsque ce composé est traité par le Système-1. Ce phénomène est également observé sur les valeurs d'IP de l'acétaldéhyde en présence du Système-1. En présence du Système-2, seul les IP du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde correspondant à la matrice hospitalière sont impactés. Deux raisons ont été avancées pour expliquer ce comportement : (i) la présence de COV entrant en compétition d'adsorption avec le formaldéhyde et l'acétaldéhyde pour interagir avec le photocatalyseur, (ii) la production de formaldéhyde et d'acétaldéhyde en tant que sous-produits de dégradation des COV plus lourds des matrices « complexes ».

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

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

Recommandations principales en termes d'évolution normative / Les quatre recommandations formulées à partir des résultats obtenus et permettant de faire évoluer de manière positive les textes normatifs actuels sont :

- ① Réaliser les essais au sein d'une enceinte dont le volume est à la fois (i) compatible avec le débit effectif de traitement du système testé, typiquement des rapports entre débit de traitement et volume de l'enceinte de 0,5 à 5 h⁻¹, et (ii) réaliste par rapport au volume de l'espace dans lequel le système est installé.
- ② Privilégier les calculs de l'indice de performances aux calculs de CADR afin de permettre des comparaisons entre des systèmes fonctionnant avec des débits effectifs différents et testés au sein d'une même enceinte.
- ③ Intégrer dans la composition de la matrice gazeuse à la fois des COV de référence, idéalement le toluène, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, afin de permettre des comparaisons entre différents types de matrice, mais aussi nécessairement des COV spécifiques de l'atmosphère dans laquelle le dispositif testé sera mis en œuvre afin de prendre en compte la spécificité de l'atmosphère traitée.
- ④ Associer la caractérisation des intermédiaires réactionnels particuliers au cours du traitement photocatalytique d'une matrice comportant des monoterpènes.



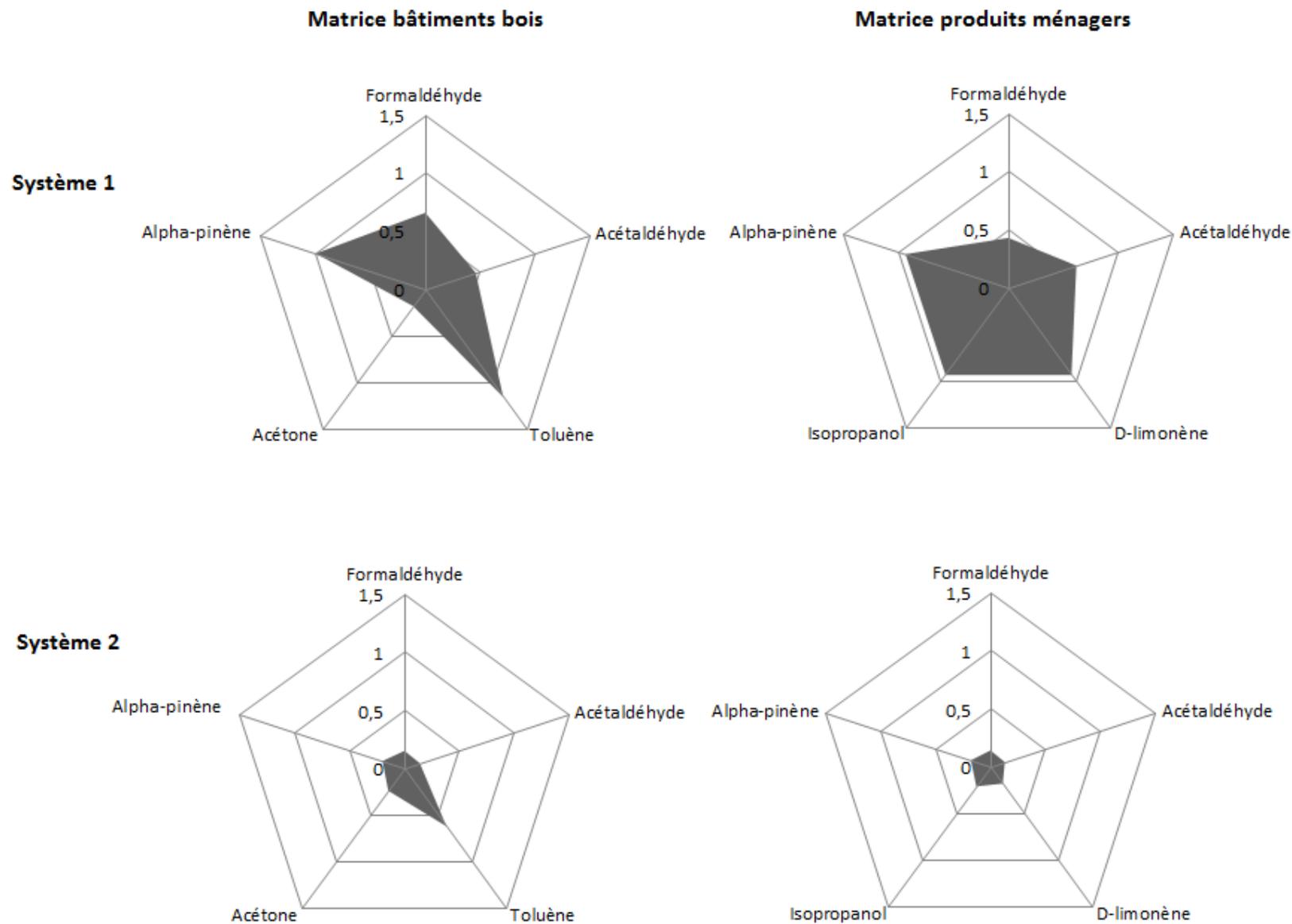


Figure III- 26 : comparaison des performances, en termes d'IP, du Système-1 et du Système-2 vis-à-vis des cinq matrices étudiées dans le cadre de cette thèse

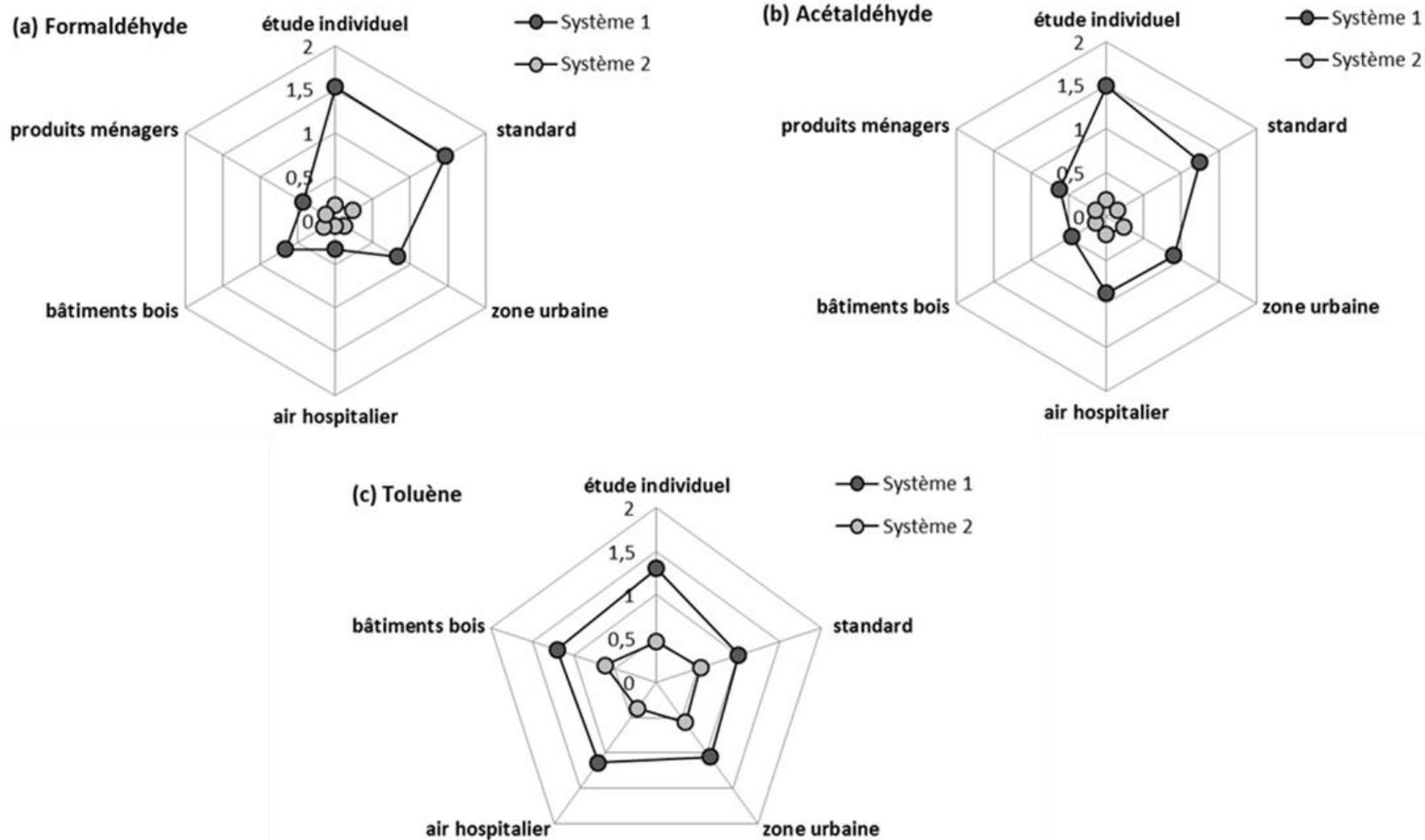


Figure III- 27 : Comparaisons des valeurs d'indice de performance du formaldéhyde (a), acétaldéhyde (b) et toluène (c) Lorsque ces COV sont traités Individuellement ou au sein de chacune des cinq matrices modèles

Références du chapitre III

- [1] Harb, P., et al., The 40m³ Innovative experimental Room for INdoor Air studies (IRINA): Development and validations. *Chemical Engineering Journal*, 2016. **306**: p. 568-578.
- [2] Batault, F., et al., Acetaldehyde and acetic acid adsorption on TiO₂ under dry and humid conditions. *Chemical Engineering Journal*, 2015. **264**(0): p. 197-210.
- [3] Carter, E.M., et al., Gas-phase formaldehyde adsorption isotherm studies on activated carbon: correlations of adsorption capacity to surface functional group density. *Environmental Science & Technology*, 2011. **45**(15): p. 6498-6503.
- [4] Donohue, M., et al., Classification of Gibbs adsorption isotherms. *Advances in colloid and interface science*, 1998. **76**: p. 137-152.
- [5] Barakat, C., et al., Oxidation of isopropanol and acetone adsorbed on TiO₂ under plasma generated ozone flow: Gas phase and adsorbed species monitoring. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014. **147**: p. 302-313.
- [6] Cal, M.P., et al., Experimental and modeled results describing the adsorption of acetone and benzene onto activated carbon fibers. *Environmental Progress*, 1994. **13**(1): p. 26-30.
- [7] Shiraishi, F., et al., Decomposition of gaseous formaldehyde in a photocatalytic reactor with a parallel array of light sources: 2. Reactor performance. *Chemical Engineering Journal*, 2005. **114**(1-3): p. 145-151.
- [8] Sauer, M.L., et al., Photocatalyzed Oxidation of Ethanol and Acetaldehyde in Humidified Air. *Journal of Catalysis*, 1996. **158**(2): p. 570-582.
- [9] Hernández-Alonso, M.D., et al., Operando FTIR study of the photocatalytic oxidation of acetone in air over TiO₂-ZrO₂ thin films. *Catalysis Today*, 2009. **143**(3-4): p. 364-373.
- [10] Sleiman, M., et al., Photocatalytic oxidation of toluene at indoor air levels (ppbv): Towards a better assessment of conversion, reaction intermediates and mineralization. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009. **86**(3-4): p. 159-165.
- [11] Pei, J., et al., Determination of adsorption isotherm and diffusion coefficient of toluene on activated carbon at low concentrations. *Building and Environment*, 2012. **48**: p. 66-76.
- [12] AFNOR, Norme XP B 44-013 Méthode d'essais et d'analyse pour la mesure d'efficacité de systèmes photocatalytiques pour l'élimination des composés organiques volatils (COV) / odeurs dans l'air intérieur en recirculation. 2009.
- [13] Shang, J., et al., Photocatalytic oxidation of heptane in the gas-phase over TiO₂. *Chemosphere*, 2002. **46**(1): p. 93-99.
- [14] Peral, J., et al., Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation. *Journal of Catalysis*, 1992. **136**(2): p. 554-565.
- [15] Zhang, L., et al., Mechanistic analysis on the influence of humidity on photocatalytic decomposition of gas-phase chlorobenzene. *Chemosphere*, 2007. **68**(3): p. 546-553.
- [16] Debono, O., et al., Gas phase photocatalytic oxidation of decane at ppb levels: Removal kinetics, reaction intermediates and carbon mass balance. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2013. **258**(0): p. 17-29.
- [17] Debono, O., et al., Toluene photocatalytic oxidation at ppbv levels: Kinetic investigation and carbon balance determination. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. **106**(3-4): p. 600-608.
- [18] Ourrad, H., et al., Limonene photocatalytic oxidation at ppb levels: Assessment of gas phase reaction intermediates and secondary organic aerosol heterogeneous formation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015. **168-169**(0): p. 183-194.
- [19] Einaga, H., et al., Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO₂ catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002. **38**(3): p. 215-225.

- [20] Lillo-Ródenas, M.A., et al., *Competitive adsorption of a benzene–toluene mixture on activated carbons at low concentration. Carbon*, 2006. **44**(8): p. 1455-1463.
- [21] *Anesthésiques Halogénés. Fiche 051, 2001: MétroPol. Métrologie des polluants. INRS.*
- [22] *Air des lieux de travail. Prélèvement et analyse des gaz et vapeurs organiques. Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant. Norme NF X 43-267. , 2004: La Plaine Saint Denis : AFNOR.*
- [23] Xu, W., et al., *Effect of Irradiation Sources and Oxygen Concentration on the Photocatalytic Oxidation of 2-Propanol and Acetone Studied by in Situ FTIR. The Journal of Physical Chemistry B*, 2003. **107**(19): p. 4537-4544.
- [24] Larson, S.A., et al., *Transient Studies of 2-Propanol Photocatalytic Oxidation on Titania. Journal of Catalysis*, 1995. **157**(2): p. 611-625.
- [25] Ohko, Y., et al., *Kinetic Analysis of the Photocatalytic Degradation of Gas-Phase 2-Propanol under Mass Transport-Limited Conditions with a TiO₂ Film Photocatalyst. The Journal of Physical Chemistry B*, 1998. **102**(10): p. 1724-1729.
- [26] Bickley, R.I., et al., *Photoadsorption and photocatalysis at rutile surfaces: II. Photocatalytic oxidation of isopropanol. Journal of Catalysis*, 1973. **31**(3): p. 398-407.
- [27] Sun, R.-D., et al., *TiO₂-coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2000. **136**(1): p. 111-116.
- [28] Debono, O., et al., *VOC ternary mixture effect on ppb level photocatalytic oxidation: Removal kinetic, reaction intermediates and mineralization. Applied Catalysis B: Environmental*, 2017. **218**: p. 359-369.

Liste des figures du chapitre III

Figure III- 1 : Déclins naturels et en présence de chaque système de traitement des COVO injectés individuellement dans IRINA (T = 20 °C, RH = 50-60 %). Les barres d’erreurs correspondent aux écart-types entre différentes reproductions d’expérience. 101

Figure III- 2 : Classification IUPAC des isothermes d’adsorption [4] 102

Figure III- 3 : Déclin lié au traitement du formaldéhyde et de l’acétaldéhyde traités par le Système-2 (a) et le Système-1 (b) pour un état neuf et après environ 60 hr de fonctionnement. Les barres d’erreurs correspondent aux écart-types entre 3 reproductions d’expérience (T = 20 °C, RH = 50-60 %). 103

Figure III- 4 : Déclin naturel et en présence des systèmes de traitement du toluène injecté individuellement dans IRINA (T = 20 °C, RH = 50-60 %). Les barres d’erreurs correspondent aux écart-types entre 3 reproductions d’expérience. 105

Figure III- 5 : Valeurs de CADR obtenues pour les COVO et le toluène injectés individuellement dans la pièce IRINA. Les barres d’erreurs correspondent aux écart-types des différentes valeurs de CADR calculées (T = 20 °C, RH = 50-60 %). 106

Figure III- 6 : Valeurs des Indice de Performance (IP) obtenues pour les COVO et le toluène injectés individuellement dans la pièce IRINA. Les barres d’erreurs correspondent aux écart-types des différentes valeurs d’IP calculées (T = 20 °C, RH = 50-60 %). 107

Figure III- 7 : Déclins naturels et en présence des systèmes de traitement des COV de la matrice « standard » dans IRINA (T = 20 °C, RH = 50-60 %). Les barres d’erreurs correspondent aux écart-types entre plusieurs reproductions d’expérience. 110

Figure III- 8 : Valeurs d’IP calculées pour les composés de la matrice « standard » en présence des deux systèmes. Les barres d’erreurs correspondent au coefficient de variations entre différentes reproductions d’expériences (T = 20 °C, RH = 50-60 %). 111

Figure III- 9 : Valeurs de CADR obtenues pour les composés de la matrice « standard » en utilisant le Système-1 (a) et le Système-2 (b) (T=20°C, RH=50-60%). Les barres d’erreurs correspondent au coefficient de variations entre différentes reproductions d’expériences. 113

Figure III- 10 : Taux de déclins des COV de la matrice « standard » en présence du système 1 (a) et en présence du Système-2 (b), au démarrage et après 8hr de fonctionnement. 116

Figure III- 11 : Déclins naturels et en présence des systèmes de traitement des COV de la matrice urbaine au démarrage (a) et après 6 hr de fonctionnement (b) dans IRINA (T = 20 °C, RH = 50-60 %). Les barres d’erreurs correspondent aux écart-types entre différentes reproductions d’expérience. 120

Figure III- 12 : Valeurs d’IP pour les composés de la matrice urbaine en utilisant les deux systèmes. Les barres d’erreurs correspondent au coefficient de variations entre différentes reproduction d’expériences (T = 20 °C, RH = 50-60 %). 121

Figure III- 13 : Profile de concentration de l’acétone formée lors du traitement de la matrice « zone urbaine » par le Système-1 (a), les barres d’erreurs correspondent à l’écart-type entre 3 reproductions d’expériences. Valeurs d’IP déterminées pour le formaldéhyde et l’acétaldéhyde lors de leur traitement individuel et au sein de la matrice urbaine par le Système-1 (b), (T = 20 °C, RH = 50-60 %). 122

Figure III- 14 : Valeurs d’IP obtenues pour le formaldéhyde et l’acétaldéhyde lors de leur traitement par le Système-1 au cours du traitement de la matrice « standard » et de la matrice urbaine (T = 20 °C, RH = 50-60 %). 123

Figure III- 15 : Déclins naturels et en présence de chaque système de traitement des COV de la matrice « air hospitalier » dans IRINA (T = 20 °C, RH = 50-60 %). Les barres d’erreurs correspondent aux écart-types entre différentes reproductions d’expérience.	126
Figure III- 16 : Valeurs d’IP déterminée pour les composés de la matrice « air hospitalier » en présence de chaque système (T = 20 °C, RH = 50-60 %). Les barres d’erreurs correspondent au coefficient de variations entre différentes reproduction d’expériences.	127
Figure III- 17 : Valeurs d’IP obtenues pour le formaldéhyde et l’acétaldéhyde lors de leur traitement par le Système-1 (a) et par le Système-2 (b) à la fois en traitement individuel et au sein de la matrice urbaineSystème-1 (T = 20 °C, RH = 50-60 %).	128
Figure III- 18 : Valeurs d’IP obtenues pour le formaldéhyde et l’acétaldéhyde lors de leur traitement par le Système-1 (a) et par le Système-2 (b) au cours du traitement de la matrice « standard » et air hospitalier (T = 20 °C, RH = 50-60 %).	129
Figure III- 19 : Déclins naturels et en présence de chaque système de traitement des COV de la matrice bâtiment bois dans IRINA (T = 20°C, RH = 50-60 %). Les barres d’erreurs correspondent aux écart-types entre différentes reproductions d’expérience.	131
Figure III- 20 : Valeurs d’IP déterminées pour les composés de la matrice « bâtiments bois» en présence de chaque systèmes (T = 20°C, RH = 50-60 %). Les barres d’erreurs correspondent au coefficient de variations entre différentes reproduction d’expériences.	132
Figure III- 21 : Indices de performance déterminés pour le formaldéhyde, l’acétaldéhyde et l’acétone en présence du Système-1 au cours du traitement des matrices standard et bâtiment bois (T = 20°C, RH = 50-60 %).	134
Figure III- 22 : Déclins naturels et en présence de chaque système de traitement des COV de la matrice bâtiment bois dans IRINA (T = 20 °C, RH = 50-60 %). Les barres d’erreurs correspondent aux écart-types entre différentes reproductions d’expérience.	136
Figure III- 23 : Valeurs d’IP déterminées pour les composés de la matrice « produits ménagers» en présence de chaque système de traitement (T = 20 °C, RH = 50-60 %). Les barres d’erreurs correspondent au coefficient de variations entre différentes reproduction d’expériences.	137
Figure III- 24 : profile de concentration d’acétone formé lors du traitement de la matrice « zone urbaine » en présence du Système-1 (T = 20 °C, RH = 50-60 %). Les barres d’erreurs correspondent à l’écart-type entre 3 reproductions d’expériences.	138
Figure III- 25 : Indices de performance déterminés pour le formaldéhyde et l’acétaldéhyde en présence du Système-1 au cours du traitement des matrices standard et produits ménagers (T = 20°C, RH = 50-60 %).	139
Figure III- 26 : comparaison des performances, en termes d’IP, du Système-1 et du Système-2 vis-à-vis des cinq matrices étudiées dans le cadre de cette thèse.	144
Figure III- 27 : Comparaisons des valeurs d’indice de performance du formaldéhyde (a), acétaldéhyde (b) et toluène (c) Lorsque ces COV sont traités Individuellement ou au sein de chacune des cinq matrices modèles.	145

Liste des tableaux du chapitre III

Tableau III- 1 : Déclins naturels des COVO dans IRINA et déclin naturel de CO₂ (T°C = 23 ± 1 °C ; RH = 50-60 %). 100

Tableau III- 2 : Comparaison des déclins naturels des COV de la matrice « standard » au déclin de CO₂ (T = 20 °C, RH = 50-60 %). 109

Tableau III- 3 : Comparaison déclins naturel des COV de la matrice « standard » au déclin de CO₂ (T = 20 °C, RH = 50-60 %). 118

Tableau III- 4 : Comparaison des déclins naturel des COV de la matrice « standard » au déclin de CO₂ 125

Tableau III- 5: Comparaison des déclins naturel des COV de la matrice « bâtiments bois» au déclin de CO₂ (T = 20 °C, RH = 50-60 %). 130

Tableau III- 6 : Comparaison des déclins naturel des COV de la matrice « bâtiments bois» au déclin de CO₂ (T = 20 °C, RH = 50-60 %). 135

Chapitre IV
Traitement des COV émis par des produits ménagers
en air intérieur

Sommaire du chapitre IV

1	Introduction.....	155
2	Experimental	156
2.1	Experimental room: IRINA.....	156
3	Analytical instruments	157
3.1	Gas phase analysis.....	157
3.2	Particle phase analysis.....	157
3.3	Selection and technical specifications of air treatment devices	158
4	Results and discussions	159
4.1	Characterization of household product emissions in IRINA.....	159
4.2	Natural decays of household product emissions in IRINA	162
4.3	Reaction products	168
4.4	Carbon mass balance.....	175
5	Evaluation de la représentativité de la matrice artificielle « produits ménagers » par rapport à la mise en œuvre d'un produit ménager.....	176
6	Bilan du chapitre IV.....	178
	Références du chapitre IV.....	180
	Liste des figures du chapitre IV	183
	Liste des tableaux du chapitre IV.....	184

Suite à l'étude des matrices artificielles spécifiques dans IRINA, et dans la perspective de rapprocher ces travaux des conditions réelles de mise en œuvre des systèmes de traitement d'air le comportement des dispositifs a été étudié vis-à-vis d'un évènement ponctuel de pollution : l'activité de ménage. Cette activité est simulée au sein de la pièce expérimentale IRINA. Elle complète l'étude de la matrice spécifique « produits ménagers ». Le caractère ponctuel et transitoire de l'émission de COV lié à la mise en œuvre de produits d'entretien permet un protocole expérimental similaire à l'étude des matrices artificielles : les déclinés des COV primaires émis sont renseignés ainsi que la formation de sous-produits gazeux et particulaires sur une durée de quelques heures. Les objectifs de ces travaux sont :

- (i) caractériser le comportement des dispositifs de traitement face aux COV émis par des produits d'entretien mis en œuvre dans la pièce expérimentale,*
- (ii) comparer les résultats obtenus au cours de l'étude de la matrice artificielle « produits ménagers » avec ceux obtenus à partir d'une action réaliste de ménage afin d'évaluer la pertinence de simuler une matrice réelle complexe par une matrice synthétique.*

Sur la base des résultats du projet ADOQ, le produit d'entretien ADOQ-50 a été sélectionné pour réaliser l'activité de ménage dans IRINA. L'ensemble des résultats issus de ces travaux a fait l'objet d'un article soumis à Chemical Engineering Journal le 15/09/2017. Le manuscrit de cet article est proposé dans ce chapitre qui est donc principalement rédigé en anglais.

La caractérisation des émissions du produit ADOQ-50 a permis de mettre en évidence une émission transitoire et reproductible de COV, principalement constituée de limonène, présentant une concentration maximale de $38,7 \pm 7,0$ ppb pour $T = 22 \pm 1$ °C et HR = 50-60 % dans les conditions d'utilisation dans IRINA. Une étude du déclin naturel du limonène ainsi que des déclinés observés au cours des traitements par les deux dispositifs est présentée dans l'article. Les deux dispositifs de traitement sont étudiés dans différentes configurations afin d'évaluer les contributions respectives des différents processus physico-chimiques d'élimination impliqués : (i) adsorption sur le média, (ii) photolyse directe par UVC, (iii) ozonolyse indirecte suite à la génération d'ozone par l'irradiation UVC et (iv) photocatalyse. Cette étude permet de discriminer la part relative de chacun de ces processus à l'élimination du limonène émis par le produit d'entretien. La formation de sous-produits gazeux et particulaires est comparée entre un traitement réalisé à l'allumage et après 8 hr de fonctionnement afin d'évaluer l'évolution des performances des systèmes sur une journée continue de fonctionnement. Enfin, les bilans carbone sont établis pour chacun des systèmes de traitement au démarrage et après 8 hr de fonctionnement.

1 Introduction

Domestic activities such as household actions are transient but intense and specific indoor sources of volatile organic compounds (VOCs) [1]. Thereby, the use of cleaning products induces recurrent exposures of occupants to high concentrations of VOCs and impact indoor air quality. Among other terpenes, limonene is widely employed in air fresheners and household cleaners for its odorous property [1-4]. Recent field campaigns evidenced that d-limonene is an ubiquitous indoor air pollutant that is present in various indoor environments such as homes [5], offices [6] and schools [7]. In spite of the fact that monitored d-limonene concentrations during abovementioned campaigns do not exceed $19 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [7], such terpene emissions in indoor environments from household products may lead to secondary organic aerosol (SOA) formation and carbonyl VOC production in the presence of ozone as evidenced by Rossignol et al. [8]. Among the 51 cleaning products investigated and characterized in the ADOQ project [9], the housecleaning product labeled ADOQ-50 contains up to 2% of d-limonene in its liquid form. The use of ADOQ-50 in the experimental house MARIA confirmed high emission rates of limonene, leading to transient but intense indoor concentrations of limonene ranging from 149 to $400 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ during summer and winter campaigns [9].

Limonene is a widely studied and highly reactive terpenoid, however, while its ozonolysis is largely investigated for atmospheric chemistry purposes [1-4, 8-16], limonene reactivity in indoor environments is far less studied [17-19]. Limonene indoor reactivity has been scarcely addressed through photocatalytic oxidation processes, but with ppm levels of limonene [17, 19-21] which are not representative of any typical indoor concentrations. So far, only Ourrad et al. investigated the ppb levels photocatalytic oxidation (PCO) of limonene. They interestingly evidenced a noticeable heterogeneous formation of SOA along limonene oxidation. However, this fundamental study was achieved in a small volume batch reactor using P25 Degussa photocatalyst, which is far from any realistic indoor treatment consideration [18].

Regarding air treatment technologies, it has been shown that more than 90 % of commercialized air treatment devices in France in 2006 encompassed at least a photocatalytic stage [22]. This figure highlights the high occurrence of PCO technique in air treatment devices. However, the most widespread passive air treatment technique remains adsorption for indoor purposes as well as for more concentrated effluents. It also appears that both techniques are frequently coupled in order to minimize secondary VOC possibly released by the photocatalytic stage. Irrespectively of the selected air treatment process, the performances and mostly the safety of indoor treatment devices are still questionable and need to be investigated under realistic conditions. In 2009, the French standard XP B 44 013 [23] proposed a first protocol to characterize the efficiency of photocatalytic devices towards VOC removal in indoor environments. This standard recommends testing PCO devices versus a mixture of VOCs, namely, acetaldehyde, acetone, toluene and heptane, in a closed 1 m^3 experimental chamber. Efficiencies of tested devices are compared based on their respective Clean Air Delivery Rate (CADR) values. CADR values are calculated as shown in Equation IV- 1, where V is the volume of the experimental chamber (m^3), k_e is the VOC decay rate in the presence of the

operated photocatalytic device and k_n is the VOC natural decay inside the experimental chamber in the absence of the photocatalytic device.

Equation IV- 1 : $CADR = V. (K_e - k_n)$

Nevertheless, a volume of 1 m³ is not representative of any real indoor environments, and not compliant with recirculation air flows of commercially available air treatment devices which may be operated up to 1000 m³.hr⁻¹. Such discrepancies lead to experimental biases inducing (i) misleading conclusions on tested devices and (ii) preventing any extrapolation of the performances from 1 m³ chamber to real scale indoor environment. Moreover, the use a small scale chamber may hinder the real impact of air treatment process on indoor air composition and quality. Besides, in spite of the high occurrence and very specific reactivity of terpenes, no study addresses the performances and safety of commercialized air treatment devices towards the removal of these reactive VOCs under realistic indoor conditions and scale.

Thus, this work aims first to reproduce a real household action in the 40 m³ experimental room IRINA [24] using ADOQ-50 product in order to identify and quantify VOC emissions from a real selected household product. Second, pollutant decay rates and reaction intermediates are characterized in the presence of typical and commercially available air treatment devices in order to provide a comprehensive approach of air treatment devices impact on indoor air chemistry and quality.

2 Experimental

2.1 Experimental room: IRINA

Experiments are conducted in the 40 m³ experimental room IRINA. An accurate description and validation of this large scale and unique equipment has been proposed by Harb et al. [24]. Briefly, IRINA inner surfaces are fully covered with aluminum foils to avoid any VOC sink and source from walls. The room is operated in a semi-closed mode with a controlled air exchange rate of $\tau = 0.3 \pm 0.1$ hr⁻¹ monitored on a three-year time-span. The air conditioning system (AC) placed in IRINA ensures temperature control as well as air homogenization. Four sensor arrays are used to continuously monitor temperature, relative humidity and CO₂ concentration. As shown by Harb et al. [24], in the absence of any air treatment device in the room, the natural decay rate of each VOC in IRINA is primarily contributed by the air exchange rate of the room. Therefore it can be conveniently modeled by Equation IV- 2 where C is the considered VOC concentration at time t (hr), C_0 is the VOC initial concentration and k_n the pseudo-first order constant of the VOC natural decay rate.

Equation IV- 2 : $\ln(C) = - k_n \cdot t + \ln(C_0)$

Moreover, as formerly reported in studies dedicated to VOC removal by photocatalytic or sorptive processes [25, 26], pseudo-first order heterogeneous kinetics can be considered. This kinetic is also

considered by the French standard XP B 44-013 [23] proposed in 2009 for autonomous photocatalytic air treatment devices; subsequently, the temporal evolution of a specific injected VOC in IRINA in the presence of a photocatalytic air treatment device is described by Equation IV- 3 as the convolution of pseudo first order decay rates related to (i) natural air exchange rate of the room and (ii) air treatment process.

$$\text{Equation IV- 3 : } \ln(c) = -(k_n + k_e).t + \ln(C_0)$$

3 Analytical instruments

A description of analytical instruments coupled to IRINA experimental room is proposed in this section; complementarily, a more detailed description can be found in previous papers [24-26].

3.1 Gas phase analysis

VOC sampling is performed on Carbotrap 202 cartridges for 30 min using an Automated Clean ROOM Sampling System (ACROSS) at a flow rate of 0.20 L.min⁻¹. Cartridges are desorbed using Gerstel thermal desorber. Compounds are thermally transferred under He and refocused on a cryogenic capillary trap. The gas chromatographic analysis is carried out using a 7890A type instrument from Agilent Technologies equipped with an Agilent DB-5MS chromatographic column connected to two different detectors (i) a Flame Ionization Detector (FID), and (ii) a Mass Spectrometer (MS). The typical detection limit of this instrument for VOCs with abovementioned sampling conditions is 0.1 ppb.

Carbonyl VOCs are derivatized on 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) impregnated silica WATERS cartridges for 30 min at a flow rate of 2 L.min⁻¹. Derivative hydrazones are extracted from DNPH cartridges with 3 mL acetonitrile and analyzed with Water 2487 HPLC. Compounds are eluted on C18 column with a ternary elution program and detected by tunable wavelength UV absorption (Water 2695). Under these conditions, typical detection limit for carbonyl compounds is 0.01 ppb.

3.2 Particle phase analysis

Particle phase data are collected every 10 min in the range 9.82 - 414.20 nm using a Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS) supplied by TSI. The SMPS consists in a Condensation Particle Counter (CPC) TSI 3800 coupled with a Diffusion Mobility Analyzer (DMA). The SMPS is located in the center of the room which allows the sampling of aerosols directly from the air inside the room at a continuous flow rate of 600 mL.min⁻¹.

3.3 Selection and technical specifications of air treatment devices

The purpose of this study is to address the impact of real air treatment devices on indoor air chemistry and quality. To that end, the most typical and widespread air treatment devices on the French market had to be designated. In 2014, authors inventoried twenty commercially available indoor air cleaning devices in the French market relying on (i) photocatalysis, (ii) adsorption, (iii) ionization, (iv) ozonolysis, or (v) multiple combinations of these processes. Among them, devices relying on photocatalysis and adsorption technologies or their combination are from far the most representative of the market, i.e. 95 %. Considering that the study is performed into IRINA experimental room, to ensure the best compromise between (i) the volume of the experimental room, (ii) VOC removal kinetics and (iii) realistic comfort parameters, devices with total air flow rate higher than $100 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ have not been selected. Four devices among twenty were compliant with those criteria. The four selected devices have been tested according to the XP B 44-013 standard [23]. Devices characterized by the highest CADR have been selected for further investigations. They are named Device-1 and Device-2 in this study. Device-1 solely relies on photocatalytic oxidation while Device-2 combines adsorption with photocatalytic oxidation. In spite of the fact that devices have been purchased on the market, a detailed characterization of their design has primarily been performed.

Device-1 and Device-2 are both designed with a cylindrical geometry, meaning that the photocatalytic or sorptive-photocatalytic media is shaped as a cylinder and the irradiation lamp is located along the axis of the cylinder. In both devices, the total length of the UV lamps corresponds to the length of the photocatalytic cylinder ensuring a homogeneous irradiation of the inner side of the cylindrical media. Both lamps are mercury discharges providing UVC irradiation with maximum emission bands at 254 nm. However, devices differ in terms of photocatalytic media and dimensions which impact the contact time of the treated gas with the media and the photon flux on the photocatalytic surfaces.

Device-1: The photocatalytic media implemented in Device-1 is produced by Saint-Gobain and known as Quartzel [27]. The material is shaped in a 80 cm long and 15 cm inner diameter cylinder. It consists in TiO_2 coated amorphous silica fibers. The global density of that media is $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ with a specific surface area of $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; the TiO_2 load on the media is $16 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. Device-1 involves 0.4 m^2 of Quartzel photocatalytic media corresponding to 6.4 g of TiO_2 photocatalyst. The average total thickness of that fibrous media is 10 mm. The total flow rate of Device-1, determined with SwemaFlow, is $48 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$. Thus, assuming a homogeneous flow across the 0.4 m^2 photocatalytic media, the air velocity across the media used in Device-1 is ca. $0.033 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ corresponding to a residence time of the treated gas in the vicinity of the 10mm-thick photocatalyst of ca. 0.3 s. The incident UV photon flux on the inner side of the photocatalytic cylinder is $6 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, corresponding to a total incident power of 22.6 W. Irradiation of the media is ensured using an 80cm-long UV lamp placed on the axis of the cylindrical photocatalytic media.

Device-2: The media used in Device-2 is a double layer 5mm-thick material. The material is shaped in a 40 cm long and 10 cm inner diameter cylinder. The total geometric surface of the media is 0.12 m^2 . The outer layer consists in a compacted sheet of activated carbon with a density of $550 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. The inner layer of the cylinder consists in a sheet of TiO_2 -coated silica fibers with a coating density of 20

$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. Subsequently, the media used in Device-2 combines 66 g of activated carbon with 2.4 g of TiO_2 . Considering the design of Device-2, the treated gas first flows through the activated carbon layer, then it reaches the surface of the photocatalytic sheet. The total flow rate of Device-2 is $33 \text{ m}^3\cdot\text{hr}^{-1}$. Thus, assuming a homogeneous flow across the 0.12 m^2 media, the air velocity across the media used in Device-2 is ca. $0.076 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. This value exceeds the one of Device-1 by more than a factor 2. Considering the respective thicknesses of both layers of the media used for Device-2, residence times of the treated gas are (i) 0.05 s in the vicinity of the activated carbon layer and (ii) 0.01 s in the photocatalytic media layer vicinity. The latter value noticeably differs from Device-1 residence time by one order of magnitude. The inner photocatalytic surface of the media is directly and homogeneously irradiated with an incident UV photon flux of $9 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, corresponding to a total incident power of 11.1 W.

4 Results and discussions

4.1 Characterization of household product emissions in IRINA

In order to mimic a realistic but reproducible housecleaning action inside IRINA and the corresponding VOC emission, the following protocol has been defined. Before each housecleaning action inside IRINA, blank levels of VOCs and particles are monitored during 1 hr. Then, housecleaning product emissions in IRINA are performed and characterized using 20 g of ADOQ-50 product spread with a wet sponge on a 0.27 m^2 glass board directly placed inside IRINA. The product is leftover for 5 minutes, and then wiped using sponge and warm water in order to mimic realistic housecleaning conditions. Consecutively to the use of ADOQ-50 in IRINA, VOCs and particles are monitored inside the room for 5 hours to address their temporal dynamics consecutively to the housecleaning action.

Following any application of the housecleaning product, six terpenoid VOCs are always identified and quantified in the gas phase: d-limonene, eucalyptol, isocineole, camphene, o-cymene, and p-cymenene. Among them, only d-limonene, eucalyptol and isocineole were reported in the liquid composition of ADOQ-50 with respective masses of 2, 0.4 and 0.2 % of the total identified mass [9]. Except for VOCs listed in Tableau IV- 1, it has to be mentioned that no other emitted VOC has been detected under our experimental conditions, noticeably no carbonyl VOCs were detected in spite of detection limits as low as 0.01 ppb for this class of VOCs. Tableau IV- 1 reports the maximum concentrations determined for the six monitored VOCs consecutively to ADOQ-50 housecleaning product emission. It can be noticed that limonene is from far the highest emitted VOC; subsequently, this compound can be considered in the following as a relevant tracer of ADOQ-50 house cleaning product emissions.

Tableau IV- 1 : List of VOCs emitted from ADOQ-50 cleaning product and monitored in IRINA experimental room, with corresponding maximum concentrations under $T = 22 \pm 1$ °C and RH = 50-60 %. Uncertainties correspond to the standard deviation between four similar emission experiments.

VOCs	Maximum concentrations (ppb) ($T = 22 \pm 1$ °C, RH = 50-60 %)
d-limonene	38.7 ± 7.0
eucalyptol	2.0 ± 0.3
isocineole	1.9 ± 0.3
camphene	0.5 ± 0.1
o-cymene	0.6 ± 0.1
p-cymenene	0.6 ± 0.1

In order to address the impact of environmental conditions on VOC emissions from ADOQ-50, temperature and relative humidity in the experimental room have been individually varied in IRINA. First, six experiments are carried out in IRINA, with typical temperatures of indoor environments: from 18 °C, for winter time, to 31 °C, for summer time. During that first set of experiment, relative humidity is controlled between 50 and 60 %. Figure IV- 1 represents maximum concentrations (ppb) of limonene emitted by ADOQ-50 housecleaning product as a function of temperature set in IRINA. The lowest emission level of limonene is found to be 15.5 ppb at a temperature of 19 °C while the highest (47.7 ppb) is reached at 23 °C. From 18 to 23 °C, the continuous increase of temperature enhances limonene emissions. However, at 31 °C, it can be noticed that the cleaning product dries faster on the glass plate which may therefore explain that limonene emissions get hindered, resulting in limonene concentrations limited to 30.8 ppb.

During the second set of experiments, temperature is set at 22 ± 1 °C and relative humidity is varied from 30 to 70 %. Figure IV- 2 represents the corresponding limonene maximum concentrations (ppb) as a function relative humidity in IRINA. As it can be noticed in Figure IV- 2, relative humidity remarkably influences limonene emission, and maximum emission of limonene is observed around 50-55 % RH.

As can be retrieved from Figure IV- 1 and Figure IV- 2, highest emissions of limonene from ADOQ-50 cleaning agent are observed under 23 °C and 50-55 % RH. In order to assess the reproducibility of emissions 4 experiments have been performed in IRINA under 22 ± 1 °C and 50 - 60 % RH; obtained results are shown in Tableau IV- 1. From this table, it can be retrieved that the variation coefficients of emitted maximum concentrations are limited to 18% between four experiments performed, thus confirming the satisfying reproducibility and control of the selected housecleaning agent emissions inside IRINA experimental room. Under these conditions limonene maximum concentration is found to be 38.7 ± 7 ppb.

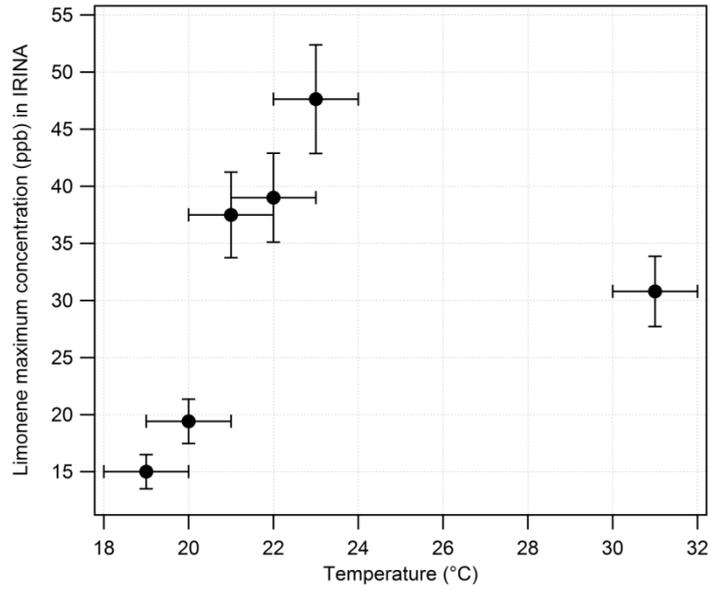


Figure IV- 1 : Evolution of limonene maximum concentration emitted from ADOQ-50 cleaning product as a function of IRINA experimental room temperature (50-60 % RH). Error bars on x axis correspond to temperature standard deviation which is limited to ± 1 °C and error bars on y axis correspond to concentration measurement uncertainty which is evaluated to be 10 %.

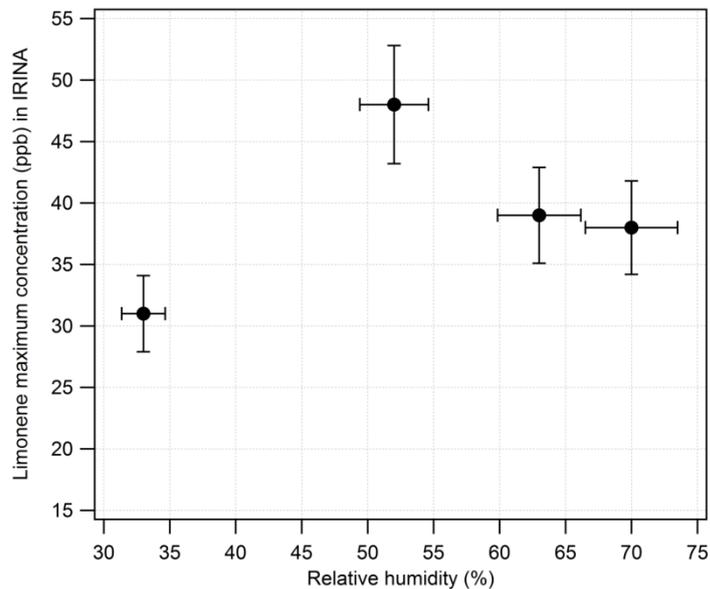


Figure IV- 2 : Evolution of limonene maximum concentration emitted from ADOQ-50 cleaning product as a function relative humidity inside IRINA experimental room (T °C = 22 ± 1 °C). Error bars on x axis correspond to relative humidity (%) standard deviation which is limited to 10% and error bars on y axis correspond to concentration measurement uncertainty which is evaluated to be 10 %.

4.2 Natural decays of household product emissions in IRINA

An illustration of limonene natural decay profile monitored for 5 hr in IRINA consecutively to emission is presented as an insert in Figure IV- 3. The mono-exponential profile is linearized by plotting the evolution of the logarithm of limonene concentration as a function of time (Figure IV- 3). For this experiment, limonene natural decay rate is 0.33 hr^{-1} . Limonene natural decay rates determined over six experiments are gathered in Figure IV- 4 along with simultaneous CO_2 natural decay rate reported in dashed line. These six experiments were conducted over 36 days to assess the reproducibility of limonene decay rate in IRINA.

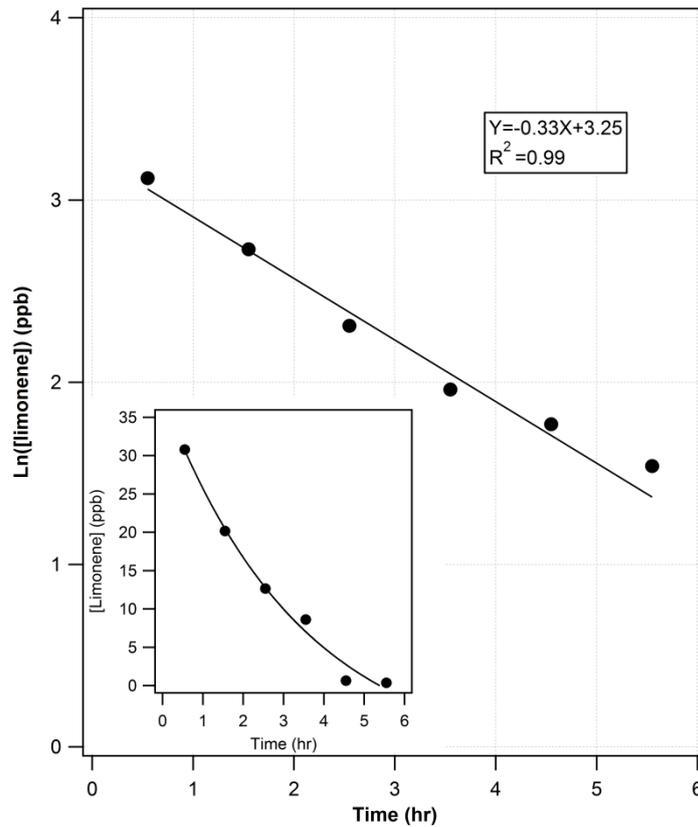


Figure IV- 3 : Evolution of $\ln[\text{limonene}]$ as a function of time (hr) ($T^{\circ}\text{C} = 22 \pm 1^{\circ}\text{C}$; $\text{RH} = 50\text{-}60\%$).

As can be seen in Figure IV- 4, limonene natural decay rate is characterized by a variation coefficient lower than 5 % over 6 experiments. The corresponding mean value of limonene natural decay rate in IRINA is $0.33 \pm 0.02 \text{ hr}^{-1}$. CO_2 is characterized by a mean decay rate of 0.30 hr^{-1} . Limonene decay rate is slightly higher, suggesting that a minor fraction of emitted limonene may be taken up onto IRINA walls. However, such heterogeneous phenomenon is limited to 10 %. Therefore, as formerly reported for other classes of VOCs [24], these experiments confirm that limonene natural decay is chiefly contributed by the air exchange rate of the experimental room.

Similarly to most of the air treatment devices available on the market, Device-1 and Device-2 combine different processes than may impact the removal decay of limonene used as a tracer of household products: (i) adsorption on the media, (ii) direct UVC photolysis, (iii) indirect ozonolysis by UVC generated O_3 and (iv) photocatalysis. In order to discriminate the contributions of these processes on limonene removal, different sets of experiments have been carried out: (i) processing of the VOC solely in the presence of the media, i.e. without any UV irradiation, (ii) evaluation of O_3 production by UVC, (iii) evaluation of ozonolytical process and (iii) global decays of VOCs while devices are fully operated, i.e. media and UVC.

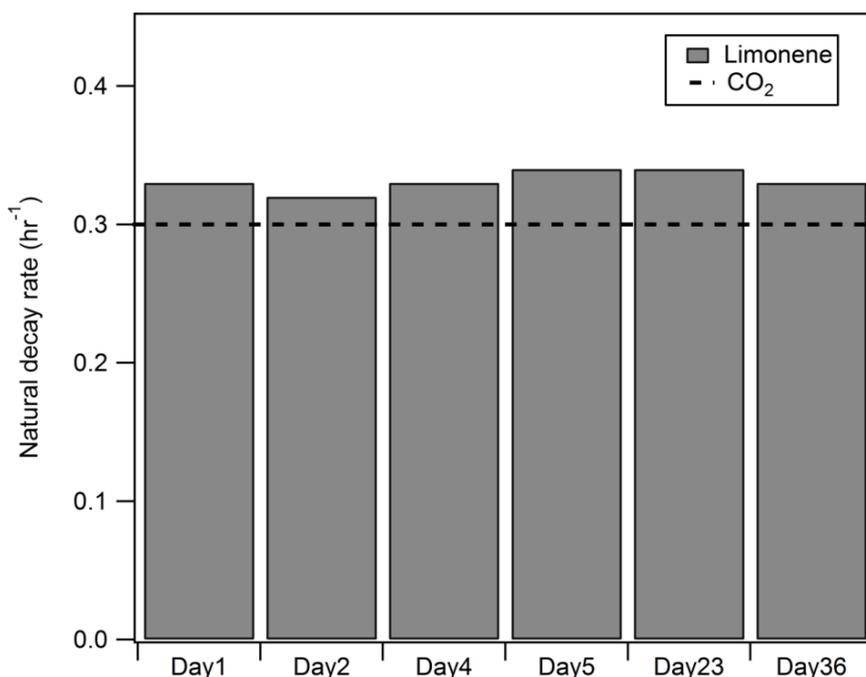


Figure IV- 4 : Comparison of limonene natural decay rates with CO_2 decay rates ($T^\circ C = 22 \pm 1$ °C; RH = 50 - 60 %)

Contribution of adsorption onto media

First, UVC lamps have been disconnected to prevent any photonic activation of the media and each device has been operated in the experimental room IRINA consecutively to household product emission. The purpose of that set of experiments is to assess the impact of the sorption process onto media on the decay of emitted VOC tracer. Obtained results are reported in Figure IV- 5 and referred to as “media only” experiments. Decay rates of limonene monitored under these conditions are 0.38 hr^{-1} and 0.56 hr^{-1} respectively for Device-1 and Device-2. Considering that the natural decay rate of limonene is determined as 0.33 hr^{-1} , respective contributions of sorptive processes are 0.05 hr^{-1} and 0.23 hr^{-1} for Device-1 and Device-2. It clearly appears that sorption processes contribute to the removal of limonene in the absence of irradiation. As expected, the media used in Device-2 induces

the highest adsorption of limonene since it encompasses a 66 g activated carbon layer. However, the sorptive properties of Quartzel media are noticeable and are clearly appraised under our experimental conditions. Respective contributions of natural decays and adsorption decays are displayed in Figure IV- 5 for the “media only” experiments.

Considering that the sorptive layer present in Device-2 induces a significant contribution on limonene removal and is dissociated from the oxidative photocatalytic layer, the sorptive removal capacity of Device-2 has been addressed on multiple and consecutive household product emissions. To that end, six consecutive emissions were performed along three days with two emissions per day. Interestingly, the removal of limonene by Device-2 along these “media only” experiments remained constant with 0.23 hr^{-1} for each and no subsequent release of limonene. This behavior is supported by the works of Metts and Batterman [28] and Sidheswaran et al. [29] who report total sorptive capacities for terpene and C_{11} VOCs onto various activated carbons in the 10 mg.g^{-1} range under indoor conditions. As a consequence, the total amount of limonene emitted by a single housecleaning emission would require less than 1 % of the capacity of the activated carbon layer from Device-2. Thus, in the context of the present study, the sorptive contribution of Device-2 regarding transient limonene peak removal is constant along the various emissions. However, the presence of sorptive material, even in contact with photocatalytic layers, definitely questions their lifetimes.

Ozone production by UVC and role

Second, the use of UVC lamps for photocatalytic media activation definitely questions (i) ozone production in indoor environment as well as (ii) ozone contribution to the removal process of limonene. This issue is firstly addressed in the absence of any emitted VOCs in the room. O_3 formation by each device has been assessed under two configurations: first, with media inserted in the device; second, without any media inserted in the device. Temporal profiles of ozone contributed by devices under both configurations are reported in Figure IV- 5. All along the experiments dedicated to O_3 characterization, $3 \pm 1 \text{ ppb}$ of O_3 have been monitored in the experimental room under steady state conditions. This background level was subtracted from O_3 concentration monitored in the presence of the treatment devices to emphasize their respective contributions to O_3 level as reported on Figure IV- 5.

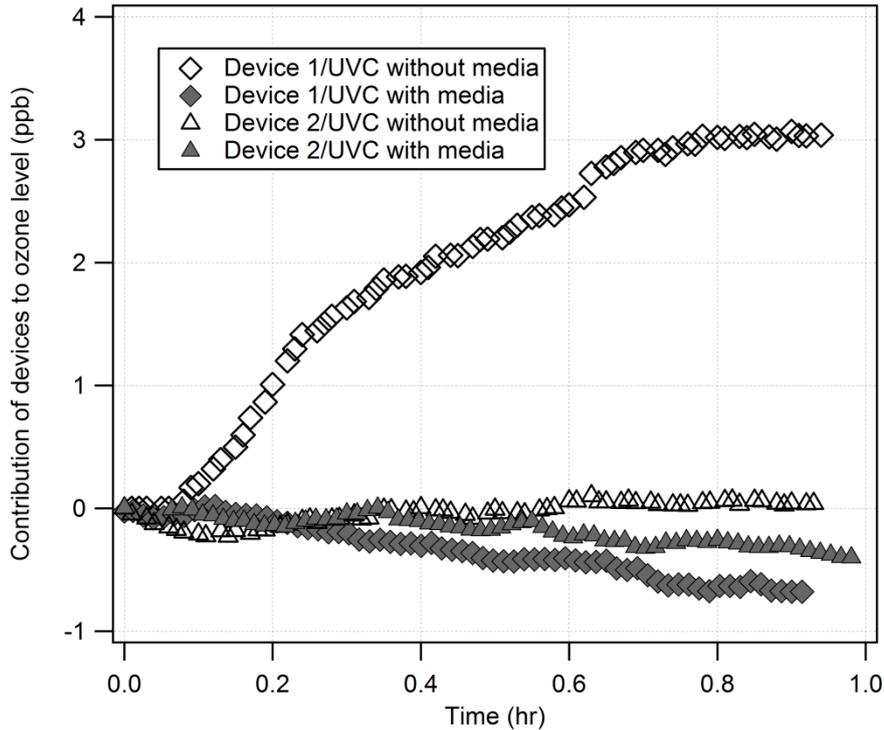


Figure IV- 5 : Evolution of ozone produced by Device-1 (diamond symbols) and Device-2 (triangle symbols) in IRINA experimental room as a function of time; $t = 0$ hr corresponds to the startup of devices; UVC lamps of devices are on, but devices are operated either with media (full symbols) or without media (empty symbols).

In the absence of media, the operation of Device-1 induces a transient increase of ozone concentration in IRINA reaching a ca. 3 ppb steady state level. Considering the natural air renewal rate of IRINA and the increase in O_3 concentration, UVC lamps of Device-1 subsequently produce $1.7 \cdot 10^{-6} \mu\text{mol}\cdot\text{hr}^{-1}$ of ozone (i.e. $79.0 \mu\text{g}\cdot\text{hr}^{-1}$) in the steady state regime. Interestingly, it can be noticed on Figure IV- 5 that ozone is not released anymore in the experimental room as Device-1 is operated in the presence of its photocatalytic media. This behavior can be correlated with the ability of irradiated TiO_2 -based photocatalyst to promote ozone decomposition; this phenomenon has been reported by Ohtani et al. [30] and Pichat et al.[31]. It may even be suggested that it contributes to the slight decrease of ozone level in IRINA as full Device-1 is operated. As a consequence, under UVC irradiation and in the presence of the media, the oxidation process taking place in Device-1 can be considered as ozone-assisted photocatalysis; UVC produced ozone get decomposed onto the irradiated photocatalytic media which may enhance the heterogeneous photocatalytic oxidation process. It should be mentioned that ozone concentration in the vicinity of UVC lamps inside Device-1 is locally higher than the concentration of ozone monitored in the experimental, i.e. once buffered by the 40m^3 volume and the air renewal rate.

In spite of the fact that Device-2 uses UVC lamps with same emission spectra, no impact of Device-2 on O_3 concentration in IRINA is noticeable in the absence of the media. This contrasted behavior can be related to (i) the lower power of UVC lamps used in Device 2, and (ii) the shorter residence time of processed air in the UVC irradiated zone in Device-2 (1.6 s) compared to Device-1 (4.8 s), thus hindering ozone formation. Similarly, no contribution of Device-2 to ozone level in IRINA can be

noticed in the presence of the media. Subsequently, the oxidative capacity of Device-2 mostly proceeds from TiO₂ photocatalyst activation without any significant O₃ enhancement.

Limonene ozonolysis

In order to address the role of UVC-produced ozone on the removal of emitted limonene, emissions of household products have been successively treated using Device-1 and Device-2 in the absence of their respective media. Determined limonene decays under these conditions are 0.39 hr⁻¹ and 0.30 hr⁻¹ respectively for Device-1 and Device-2. UVC lamp emission spectrum of both devices is characterized by an intense emission band at 254 nm. However, there is no emission at wavelengths lower than 220 nm. Limonene absorption spectrum is typified by a broad absorption band at wavelengths lower than 210 nm. As a consequence, no photolytic removal of limonene is expected under our experimental conditions. Moreover, the absence of media implies no sorptive removal of limonene. Subsequently, the global decay of limonene in that set of experiment can only be contributed by (i) natural air exchange rate and (ii) limonene ozonolysis. Indeed, ozonolysis is a major oxidation route of terpenes, it is characterized by high homogeneous [15, 16] and heterogeneous reaction rates [32].

Considering that 3 ppb of O₃ are continuously produced by Device-1 under our experimental conditions in the experimental room volume (Figure IV- 5), the decay of limonene observed in the presence of that device can be decomposed as (i) 0.33 hr⁻¹ related to limonene natural decay rate and (ii) 0.06 hr⁻¹ related to limonene ozonolysis. In the case of Device-2 the determined decay of limonene directly corresponds to its natural decay. This behavior confirms that insignificant levels of ozone are produced by Device-2 without media and no quantifiable ozonolysis of limonene occurs using that device. The respective contributions of the discussed phenomena are reported in Figure IV- 6, where the corresponding sets of experiments are referred to as “UVC only”.

Limonene removal by selected air treatment devices

Finally, Device-1 and Device-2 are successively placed in IRINA to assess their global impact on the removal of limonene emitted from ADOQ-50 cleaning product. In that set of experiments, media are present in the devices and UVC lamps are operated. Obtained results are reported in Figure IV- 6 and referred to as “complete treatment”. Respective decays of limonene are 1.79 ± 0.04 hr⁻¹ and 0.69 ± 0.04 hr⁻¹ for Device-1 and Device-2. Similarly to former sets of experiments in IRINA, both decays are contributed by 0.33 hr⁻¹ corresponding to limonene natural decay rate (Figure IV- 6).

Considering that sorption is a preliminary step of any photocatalytic process and that in the case of Device-1 the sorptive process solely occurs onto the photocatalytically active media, this contribution cannot be discriminated from the photocatalytic treatment of limonene. Similarly, as evidenced on Figure IV- 5, UVC-produced ozone is photocatalytically decomposed and contributes to the photocatalytic removal of limonene. As a consequence, the decay of limonene treated by Device-1 is contributed up to 1.46 ± 0.04 hr⁻¹ by the photocatalytic processing of limonene. Thus, Device-1 provides a complete removal of primary emitted VOCs within 40 minutes.

In contrast, the sorptive removal of limonene treated by Device-2 is mostly contributed by the activated carbon layer that does not directly contribute to photocatalysis unless diffusion of sorbed species to the photocatalyst. Nevertheless, such diffusion phenomena are not clearly evidenced and contributions of sorbent and photocatalyst tend to remain uncorrelated [33]. Thus, limonene sorptive decay can be differentiated from photocatalytic decay in the case of Device-2 treatment. Moreover, the ozonolytical pathway has been evidenced as insignificant using that device. Therefore, the decay of limonene treated by Device-2 is proposed to be parted into (i) $0.23 \pm 0.01 \text{ hr}^{-1}$ related to adsorption onto activated carbon and (ii) $0.13 \pm 0.03 \text{ hr}^{-1}$ related to photocatalysis. When compared to Device-1, Device-2 appears as a weakly oxidative system since more than 62 % of the observed decay is provided by a non-reactive process. Moreover, its photocatalytic contribution is evaluated as 7.5 times lower than Device-1. This aspect is investigated in a deeper way in the section related to reaction products.

It clearly appears that two air treatment devices commercialized with close technical specifications and characterized by equivalent performances according to current standard provide unexpectedly contrasted treatments of emitted limonene at real scale in terms of (i) removal pathways (adsorption, ozonolysis, and photocatalysis) and (ii) removal kinetics. Global decay rates related to device actions differ by a factor 4 and photocatalytic decays differ by a factor 7.5. These behaviors were not discriminated or even addressed by current standards available for photocatalytic device evaluation. These results clearly question the advancement of the oxidation processes and subsequently the formation of reaction products.

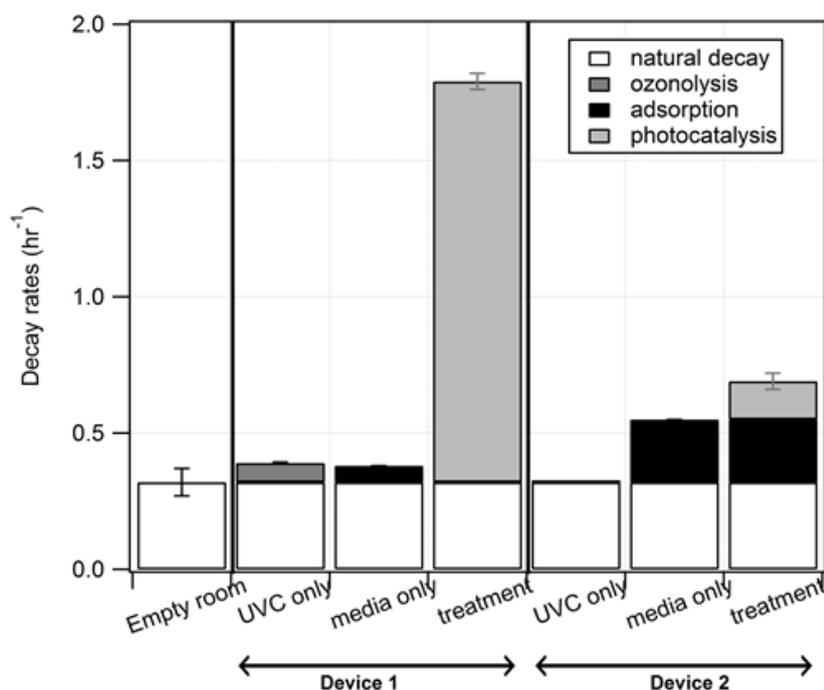


Figure IV- 6 : Decay rates of limonene determined in IRINA experimental room in the absence of any air treatment device (empty room) and in the presence of each selected device (DEVICE-1 and DEVICE-2). Air treatment devices are operated (i) with UVC only and no media (UVC only), (ii) with media only and no UVC (media only) and (iii) with UVC irradiated media (complete treatment). ($T^{\circ}\text{C}= 22 \pm 1^{\circ}\text{C}$; $\text{RH}=50\text{-}60\%$).

4.3 Reaction products

An inclusive characterization of gaseous and particulate by-products emitted during the treatment of VOCs emitted by the household product in the presence of both devices is performed. In addition, the evolution of device performances with time is evaluated along a continuous 10-hour operation. Two approaches are proposed: (i) treatment of emitted VOCs right after the device is turned on, so called “at startup” experiments and (ii) treatment of emitted VOCs after the device has been operated for 8 hours, so-called “after 8 hours of operation” experiments. The quantification of gaseous by-products formation along with limonene removal makes possible the investigation of observed by-product contributions to the process carbon mass balance.

Gas phase reaction products: Device-1

Figure IV- 7 (a) represents the temporal profiles of the gaseous products monitored during the treatment of household product emissions in IRINA at startup of Device 1. As shown in this figure, a total of six carbonyl VOCs are identified and quantified in the gas phase. Formaldehyde, acetaldehyde and acetone are the major by-products with respective maximum concentrations of 31, 22 and 12 ppb reached within 0.5 hour of treatment. This experiment evidences that Device-1 transiently converts ca. 40 ppb of emitted limonene into ca. 30 ppb of formaldehyde which is more impacting regarding indoor air quality. However, formaldehyde is completely removed from the experimental room after 2 hours of treatment while acetaldehyde and acetone are still present at a concentration of 4 ppb.

The contribution of the reaction products to the carbon mass balance during the treatment of limonene by Device-1 at start-up are reported in Figure IV- 8 (a). Calculations of carbon mass balances are based on limonene initial concentration and encompass its natural decay during the experiment. As can be noticed in Figure IV- 8, the contribution of organic compounds identified and quantified in the gas phase ranges from 8.8 % to 33 % of the carbon mass balance and may subsequently impact indoor air quality. The maximum value is reached after 0.5 hour of treatment, correspondingly to the massive formation of lighter carbonyls in the presence of Device-1.

Since Device-1 treatment solely relies on a photocatalytic process, its carbon mass balance can be compared to similar calculations performed by Ourrad et al. [18] for limonene photocatalytic oxidation. The 33 % contribution of gaseous reaction products is higher in the case of realistic indoor conditions compared to the lab scale study of Ourrad et al. [18] who reported 12 % as the highest contribution. This difference could mainly be enlightened by the residence time of limonene in contact with the photocatalyst. Indeed, Device-1 operates at a flow rate of $48 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$, thus the ratio between the operation flow rate of the device and the volume of IRINA is equal to 1.2 hr^{-1} . Moreover, the residence time of limonene in contact with photocatalyst is limited to 0.3 s, while it is quasi infinite in the batch reactor configuration of Ourrad et al. [18]. Therefore the oxidation process in this previous study is probably more advanced which leads to a lower formation of by-products. As a result, the assessment of photocatalytic processes onto indoor air quality cannot be extrapolated from lab scale experiments, but requires real scale equipment and protocols.

After 8 hours of continuous operation of Device-1, the emission protocol of household product is performed in the experimental again. Only 4 carbonyl VOCs are detected during the treatment of emitted VOCs by Device-1 (Figure IV- 7 (b)). Formaldehyde, acetaldehyde and acetone are still the major by-products. Interestingly, their respective maximum concentrations only reach 9, 4 and 7 ppb within 1 hour of treatment which is less impacting regarding indoor air quality. The corresponding contribution of gas phase reaction products reaches a maximum of 16.5 % (Figure IV- 8 (b)). Thus, not only the diversity of emitted by-products decreases with operation time, but also their concentrations and contributions to the carbon mass balance. Limonene removal decay noticeably remains the same with a variation lower than 5 % between measurements performed at startup and after 8 hours of operation. This result suggests that, at start-up, Device-1 not only treats the pollution peak, but also probably regenerates its photocatalytic media where VOCs from ambient background may have been accumulated while waiting for experiment start-up. Thereby, Device-1 gains in performances regarding oxidation reaction advancement and gaseous by-product formation after several hours of photocatalytic operation acting as a self-cleaning of that Device. This result definitely questions the relevance and representativeness of evaluating photocatalytic air treatment devices at start-up or after several hours of operation.

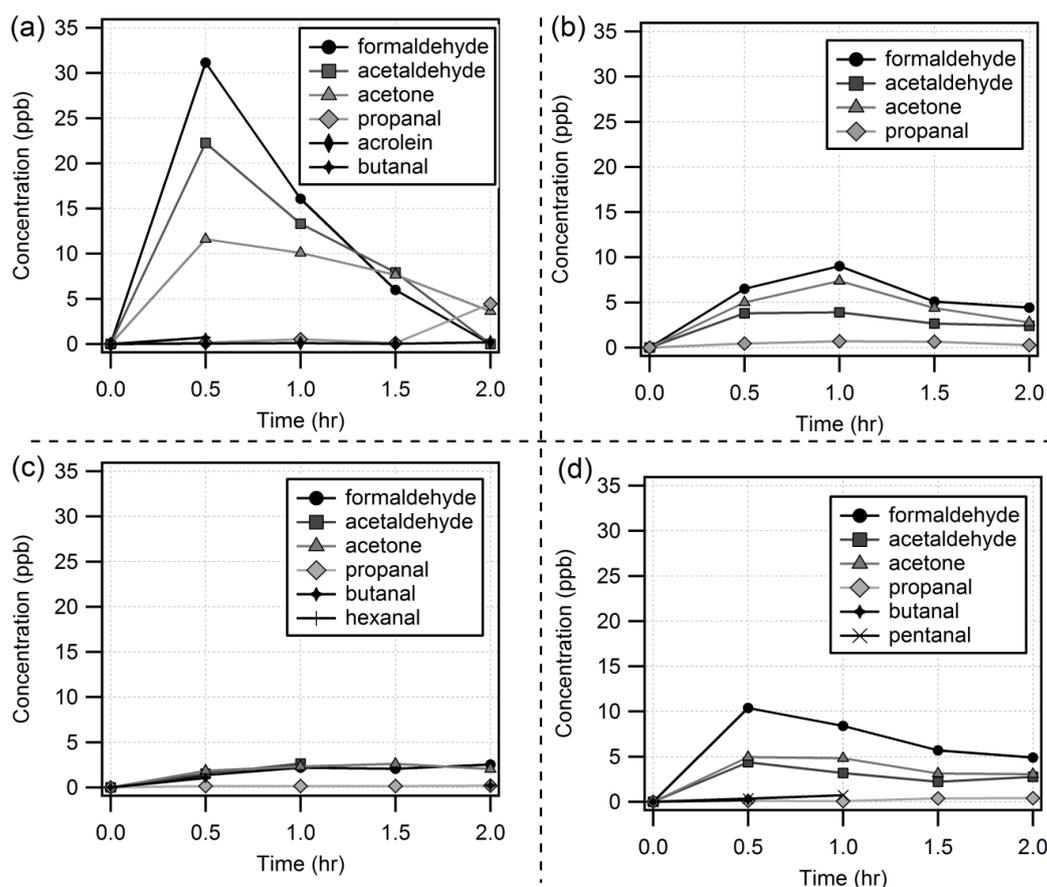


Figure IV- 7 : Temporal profiles of the gas phase reaction intermediates monitored during the treatments of household product emissions in IRINA using Device-1 ((a) at startup and (b) after 8 h of operation) and using Device 2 ((c) at startup and (d) after 8 h of operation), $T^{\circ}C = 22 \pm 1$ $^{\circ}C$; RH = 50-60 %.

Gas phase reaction products: Device-2

In the presence of Device-2, six carbonyl VOCs are identified and quantified in the gas phase during the “at startup” experiment (Figure IV- 7 (c)). Except acrolein and hexanal, the diversity of gas phase products is equivalent regarding major intermediates for Device-1 and Device-2. Unlike Device-1, when Device-2 is operated, concentrations of gas phase products remain lower than 2.5 ppb. This result can be correlated with the fact that limonene photocatalytic removal using this device is 7.5 times lower than Device-1 (section 3.3.). In accordance with limited gas phase intermediate concentrations, the contribution of products to the carbon mass balance is lower than 6.2 % after 1 hour of treatment. Therefore, Device-2 does not significantly impact indoor air quality regarding side-product generation, but its primary VOC removal ability remains limited as well.

Beyond 8 hours of operation (Figure IV- 7 (d)), concentrations of reaction products are noticeably higher as the second household product emission is performed. Compared to “at startup” experiments, formaldehyde and acetaldehyde maximum concentrations are respectively superior by factors 4 and 2, and the maximum contribution of gaseous products to the carbon mass balance reaches 16 % (Figure IV- 8 (d)). Since the sorptive capacity of Device-2 remains constant along consecutive emissions on that time range, as mentioned in section 3.2, the decrease of the performances related to reaction product release is suggested to be induced by photocatalytic media deactivation. Surface extractions and analyses would be required to address that hypothesis. However, this behavior suggests that the sportive layer present in Device-2 does not show any significant contribution to prevent secondary VOC release in the environment.

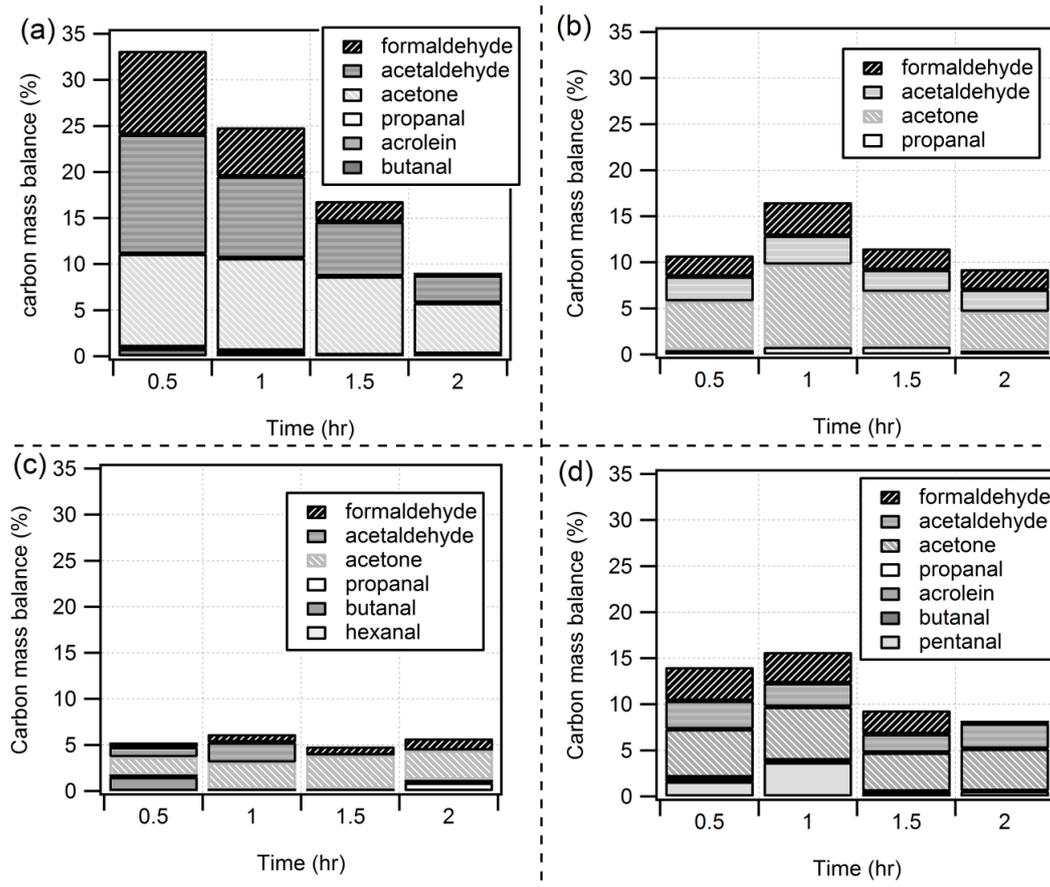


Figure IV- 8 : Contributions of the gaseous reaction products to the carbon mass balance as a function of time during the photocatalytic oxidation of ADOQ-50 emitted limonene in IRINA using Device 1 ((a) at startup and (b) after 8h of operation) and Device 2 ((c) at startup and (d) after 8h of operation) ($T^{\circ}\text{C} = 22 \pm 1^{\circ}\text{C}$; $\text{RH} = 50\text{-}60\%$).

Characterization of secondary organic aerosol (SOA) formation

In 2015, Ourrad et al. [18] evidenced for the first time that the photocatalytic oxidation of limonene at ppb levels possibly lead to the formation of SOA. However, these observations were obtained in a static batch photocatalytic reactor with several hundreds of ppb of limonene. Thus, SOA generation by a dynamic high flow photocatalytic device with low concentrations of limonene and inside large volume chamber remained an open question. In order to address this crucial indoor air quality aspect, particulate phase monitoring during the treatments of housecleaning product emissions with both devices was first performed. Before switching on the devices $2000 \pm 500 \text{ particles}\cdot\text{cm}^{-3}$ are monitored as background particle concentration. This level is in accordance with formerly reported data related to IRINA validation [24].

Second, background particle levels are monitored for one hour in the presence of both devices to assess the impact of their respective air flows on the background particle level in IRINA. Results of particle number background both in presence and in absence of air purifiers are presented in Tableau IV- 2. As reported in this figure, the variation of particles number in IRINA remains within the measurement uncertainties in the absence of any VOC, thereby device operation do no noticeably impact particle background levels.

Tableau IV- 2: Particle number background levels in IRINA both in presence and in absence of operated air treatment devices. Error bars correspond to the standard deviation of particle number monitored over a 1 hour time span, no VOC is introduced in the experimental room along these experiments.

Particle background level in IRINA (.cm ³)	
In absence of any device	2000 ± 500
In presence of Device-1	2134 ± 236
In presence of Device-2	2105 ± 406

The evolution of the particle numbers as a function of time during the treatment of VOCs emitted by household product using both devices, at startup, is shown in Figure IV- 9 along with background particle mean level (grey dashed line) and background variation zone (dashed rectangle) in IRINA. As can be seen in Figure IV- 9, no significant variation of the particles number in IRINA is detected during the treatment of emitted VOCs using Device-1. Observed variations remain within the typical variability of particle background level. However, when Device-2 is operated in IRINA for emission treatment, particulate formation is significantly observed with maximum generated particles of 5300 particles.cm⁻³ above background level reached 0.35 hr after treatment startup. Particulate by-products formation number decreases and reaches a stabilized level of 1300 particles.cm⁻³ above background level after 5 hr of treatment.

As reported in Tableau IV- 2, particle background number measured when Device-2 is turned on did not show any increasing trend in the absence of limonene, thereby generated particles could neither be due to resuspension of existing particles in IRINA nor to particles emitted by the device itself (TiO₂ particles, silica particles, activated carbon particles, etc.). Generated aerosols are effectively related to the photocatalytic conversion of emitted limonene in IRINA. Subsequently, SOA photocatalytic formation is verified under realistic indoor air conditions.

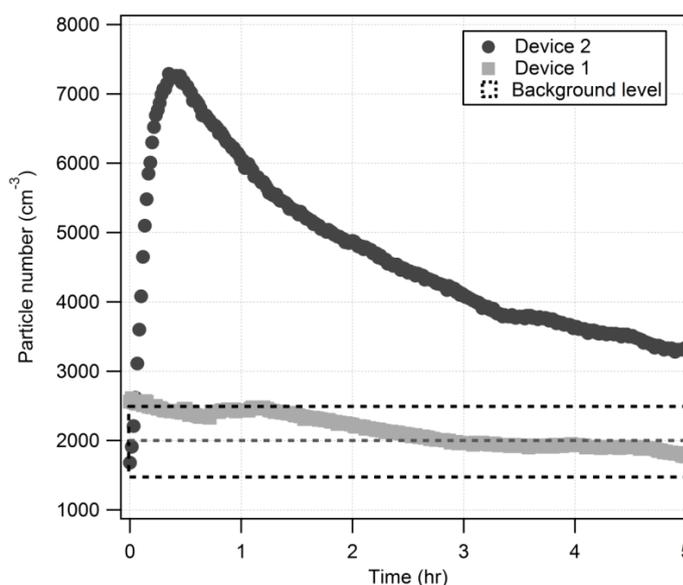


Figure IV- 9 : Temporal evolutions of particle numbers during the treatment of household product emissions in IRINA using Device-1 and Device-2 (T = 22 ± 1 °C; RH = 50-60 %). The mean background level and the background variation zone are respectively marked with a dashed grey line and dashed black rectangle.

The size distribution of SOA formed by Device 2 is obtained by connecting a DMA upstream the CPC and sampling the air inside IRINA every 10 minutes (Figure IV- 10 (a)). Obtained profiles show a particle modal diameter shifting from 14.1 nm after 0.23 hr to 38.5 nm when the maximum number concentration is reached (i.e. at 1 hr of treatment) and further to 47.8 nm after 2hr of treatment (Figure IV- 10 (b)). The decrease of particle number and increase of their diameters are expected tendencies and can be explained by the condensation of SOA leading to larger aerosols. These measurements make possible the calculation of the total aerosol mass concentration which is later used to calculate SOA contributions to the carbon mass balance and assess their impact on indoor air quality.

Based on SMPS size distribution measurements, SOA mass concentration is calculated assuming spherical particles with a density of 1.25 g.cm^{-3} [34, 35]. Figure IV- 11 shows the aerosol mass concentrations as a function of time. As can be seen in this figure, obtained SOA mass concentrations are low and do not exceed $2.6 \mu\text{g.m}^{-3}$. These mass concentrations are first corrected by taking into account the air exchange rate of the room (0.30 hr^{-1}) which acts as a dilution effect. The dilution factor was calculated at each point and ranged between 7 and 58 % respectively for 0.23 hr and 2.0 hr. Once the air exchange rate is taken into account, the room is considered to have no leakage points, thus the remaining particle decrease is considered as due to wall losses in IRINA that can be corrected assuming a first order loss rate onto walls. This loss rate is assumed to be independent of the particles size [18, 36, 37]. Only data points after new particle formation stops are taken into account, i.e. beyond 1.5 hr of treatment. The loss rate constant, k_{loss} , is calculated using Equation IV- 4 Where $M(t)$ is the aerosol mass concentration measured at time t and corrected for dilution and C a constant.

Equation IV- 4 : $\ln M(t) = -k_{\text{loss}} \cdot t + C$

The slope of the linear fit leads to a value of $k_{\text{loss}} = 0.109 \text{ hr}^{-1}$. Obtained k_{loss} value is significantly higher than previously reported value by Ourrad et al. [18]. Interestingly, the surface to volume ratio (S/V) of IRINA ($1.71 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$) is at least 20 times lower than the S/V ratio of the reactor ($35,33 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$) used by Ourrad et al. to conduct their experiments. However, the higher wall loss phenomenon in our experimental conditions can be mainly explained by (i) the fact that the homogenization in IRINA is ensured using an AC to promote air mixing, thus air dynamic in IRINA is more important compared to a static batch reactor, thereby the contact between particles and wall surfaces is enhanced, and (ii) the homogenization is ensured by recirculation through AC system which makes possible the particles uptake on the AC fans.

To assess the contribution of generated SOA to the carbon mass balance of VOC emission treatment by Device 2, the number of carbon atoms involved in SOA per m^3 is calculated considering a ratio of organic matter to organic carbon of 1.6 [38-40]. The contribution of SOA to the carbon mass balance of Device-2 treatment does not exceed 0.03%. Thus, under our experimental conditions the impact of SOA on indoor air quality remains insignificant. However, it is important to mention that in our case only one cleaning product is used thus emitted concentrations are low compared to a complete housekeeping action involving different cleaning products; as a consequence deeper investigations of SOA formation by oxidation indoor air treatment device should be performed in order to confirm the limited impact of organic nanoparticles release on indoor air quality.

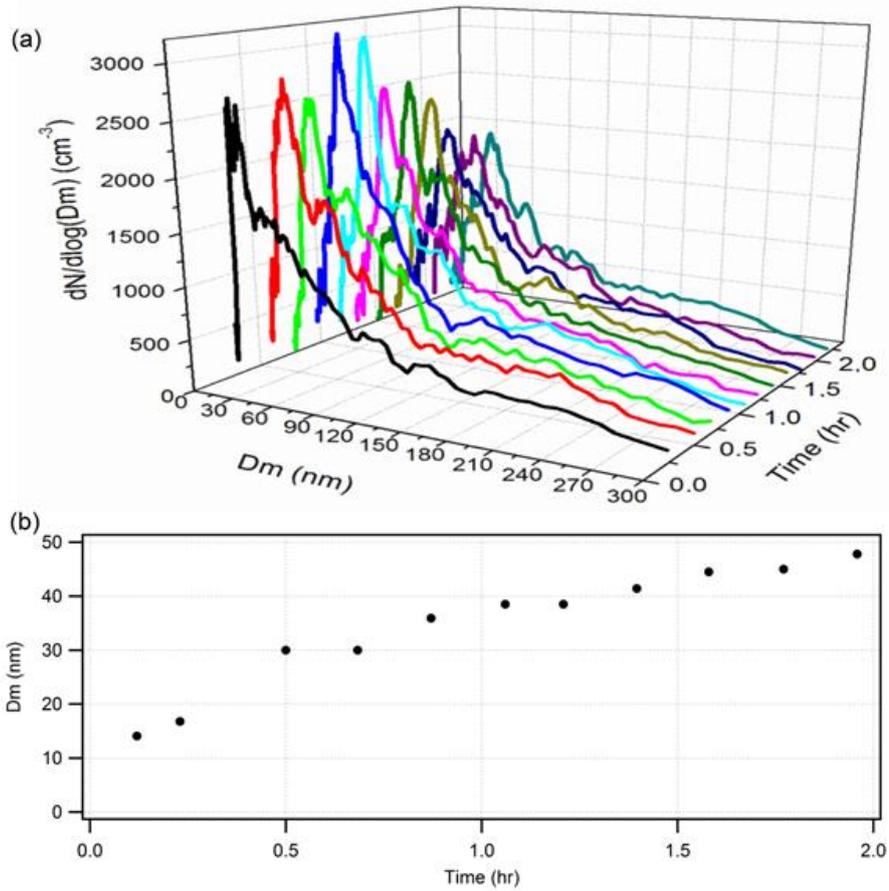


Figure IV- 10 : (a) Evolution of SOA size distribution during the treatment of ADOQ-50 emissions in IRINA using Device 2 ($T^{\circ}C= 22 \pm 1^{\circ}C$; $RH=50-60\%$). (b) Evolution of particle modal diameter during the photocatalytic oxidation of limonene emitted from ADOQ-50 in IRINA using Device 2.

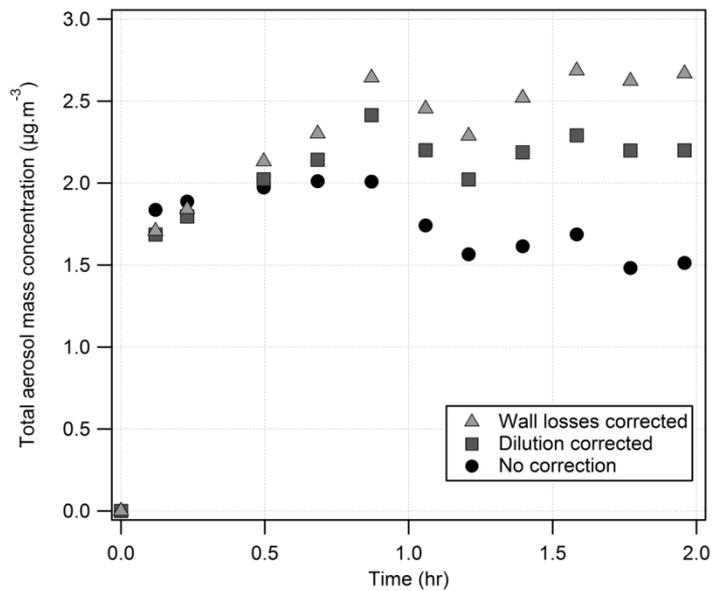


Figure IV- 11 : Aerosol mass concentrations determined during the treatment of emitted limonene in IRINA using Device 2 as a function of time, after dilution correction and wall losses correction ($T = 22 \pm 1^{\circ}C$; $RH = 50-60\%$).

4.4 Carbon mass balance

Figure IV- 12 presents an overview of the reaction carbon mass balance over 2 hr of treatment. It shows the respective contribution of limonene, gaseous and particles by-products at startup (a and c) and after 8 h of operation (b and d) for both devices. Under our experimental conditions and considering analytical instruments used to characterize the gas phase in IRINA, limonene mineralization into CO and CO₂ cannot be directly monitored due to CO₂ concentration of ca. 400 ppm in IRINA. However, it is assumed that the unidentified fraction of the carbon mass balance is primarily contributed by CO₂.

Within 2 hr of treatment, 94 % of limonene is removed when Device 1 operates at startup. While after 8 hr of operation the removal reaches almost 99% for the same duration treatment. Thus Device-1 performances are improved both in limonene removal and by-product formation after 8 hr of operation. On the other hand, with Device-2, after 2 hr of treatment only 57 % and 55 % of limonene is removed respectively at startup and after 8 hr of operation. Thus Device-2 performances remain limited regarding limonene removal.

The faster removal of primary emitted limonene by Device-1 and the higher contribution of oxygenated reaction products with low molecular weights attest of the higher oxidative ability of that device. In contrast, the limited removal of emitted limonene by Device-2 and the reduced contribution of gas phase reaction products to the carbon mass balance evidence the weak oxidative capacity of that second device. The limited advancement of the oxidation process induced by Device-2 is confirmed by the generation of SOA which is induced by the partial oxidation of limonene functional groups. As a consequence carbon mass balances reported in Figure IV- 12 illustrate the respective advantages and drawbacks of each device as well as their contrasted impact on indoor air quality from primary VOC removal as well as side product formation point of views.

Device-1 relying only on photocatalytic oxidation technology showed higher global efficiency than Device-2 combining photocatalysis with adsorption. Therefore, combining photocatalysis to other technologies do not seem to be as efficient as focusing solely on photocatalysis and optimizing all possible parameters such as device size, irradiation source, surface of photocatalyst and flow rate.

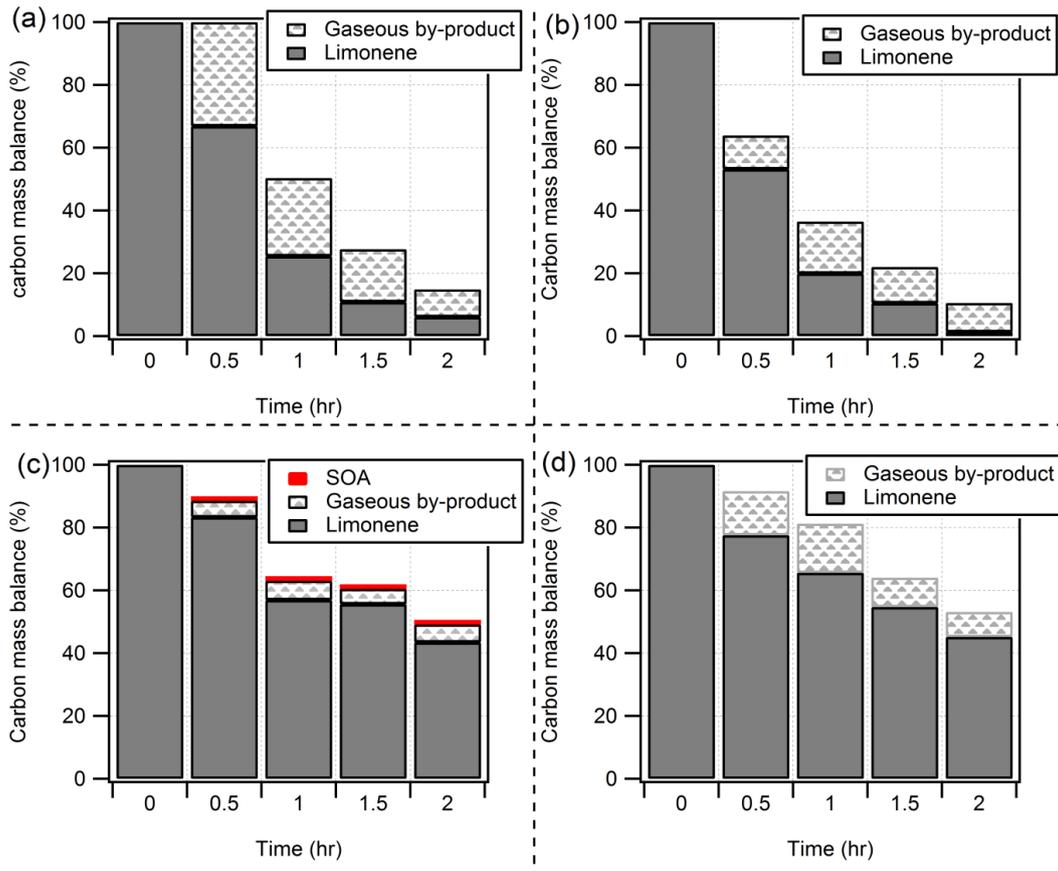


Figure IV- 12 : Respective contributions of limonene, identified gaseous reaction products and particulate matter into the carbon mass balance of VOCs emitted from household products using Device-1 ((a) at startup and (b) after 8 hr of operation) and Device-2 ((c) at startup and (d) after 8 hr of operation) ($T^{\circ}C= 22 \pm 1^{\circ}C$; $RH=50-60\%$).

5 Evaluation de la représentativité de la matrice artificielle « produits ménagers » par rapport à la mise en œuvre d'un produit ménager

La matrice artificielle « produits ménagers » comprend le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le toluène, l'isopropanol, l' α -pinène et le limonène. Le limonène est le seul composé qui a été détecté lors de l'action d'entretien simulée avec le produit ADOQ-50, indiquant qu'en termes de composition la matrice artificielle est plus complexe par rapport à la mise en œuvre d'un seul produit d'entretien. Toutefois, plusieurs produits d'entretien sont impliqués dans une activité de ménage complète dans un logement, induisant l'émission d'une matrice de COV plus complexe que celle liée à l'utilisation de l'ADOQ-50 seul. Par ailleurs, dans le cas d'un environnement réel, les émissions associées aux activités de nettoyage viennent s'ajouter aux émissions associées au bâti et au mobilier du logement induisant un empreinte gazeuse plus complexe.

Les résultats correspondants au traitement du limonène (i) présent dans la matrice artificielle produits ménagers et (ii) émis par le produit d'entretien ADOQ 50 sont regroupés dans le Tableau IV-3.

Du point de vue de la concentration en limonène, la mise en œuvre du produit d'entretien ADOQ-50 conduit à une concentration maximale en limonène inférieure aux concentrations qui ont été générées via la matrice « produits ménagers ». Ce point pourrait constituer une limitation des études conduites en matrices artificielles. Néanmoins, le déclin naturel retrouvé pour le limonène dans les deux études ne présente qu'un écart de 3%, mettant en évidence que le déclin naturel du COV est indépendant de la concentration initiale présente dans la pièce sur la gamme de concentration considérée (cf. Chapitre II- 3.6).

Tableau IV- 3 : Grandeurs caractéristiques du limonène généré et traité dans la pièce expérimentale IRINA (i) via la mise en œuvre du produit ADOQ-50, (ii) via l'injection de la matrice artificielle « produits ménagers »

d-limonène	Action d'entretien réelle : mise en œuvre du produit ADOQ-50	Matrice artificielle « produits ménagers »
Concentration maximale (ppb)	38,70 ± 7,00	83± 15
Déclin naturel (hr ⁻¹)	0,32 ± 0,05	0,33 ± 0,02
IP Système-2	0,27 ± 0,03	0,18 ± 0,02
IP Système-1	1,23 ± 0,12	0,93 ± 0,10

Concernant les systèmes de traitements, les deux études soulignent un traitement du limonène plus efficace par le Système-1. Néanmoins, les valeurs IP calculées dans le cas de traitement de la matrice artificielle sont plus faibles que celles calculées pour le traitement de l'ADOQ-50. Les écarts retrouvés sont de 24% et 33 % respectivement pour le Système-1 et le Système-2. Sur la base de l'étude de Debono et al. [41], la diminution des performances pourrait être corrélée (i) à la plus grande complexité de la matrice artificielle en terme de diversité de COV, (ii) à la concentration totale et COV et particulièrement en limonène supérieure dans le cas de la matrice artificielle. La charge moléculaire que les systèmes doivent traiter est donc nettement supérieure en présence de la matrice artificielle, induisant une diminution des performances d'élimination du limonène par les dispositifs.

Enfin, le suivi des sous-produits issus du traitement des émissions de l'ADOQ-50 a permis de mettre en évidence :

- La formation du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et de l'acétone en tant que sous-produits majeurs formés par le Système-1. Du fait de l'absence de ces COV en tant que polluants primaires lors de la mise en œuvre du produit ADOQ-50, ce résultat tend à confirmer l'hypothèse proposée précédemment sur la formation de ces espèces en tant que sous-produits de dégradation lors du traitement de la matrice artificielle produits ménagers par ce même système.

- La formation d'AOS par le Système-2, confirmant, comme dans le cas de la matrice artificielle, une faible capacité du Système-2 à oxyder les monoterpènes.

6 Bilan du chapitre IV

Une action d'entretien réelle, reconnue comme une source importante de COV en air intérieur, peut être réalisée de manière reproductible et contrôlée au sein de la pièce IRINA. Les conditions classiques de l'air intérieur (23 ° C et 50% HR) entraînent les émissions les plus élevées de COV à partir du produit domestique sélectionné. Le limonène est le COV le plus émis. En l'absence de tout dispositif de traitement dans la pièce expérimentale, l'élimination du limonène est principalement associée au taux de renouvellement d'IRINA. Les pertes aux parois restent inférieures à 10 %. En conséquence, le limonène est un traceur pertinent pour caractériser le devenir des COV émis par le produit de ménage émetteur.

Les dispositifs de traitement de l'air caractérisés par des performances équivalentes selon la norme actuelle, ont aboutis à des comportements fortement contrastés dans la pièce IRINA, ces comportements ont été corrélés à divers processus d'élimination:

- **Élimination de COV primaire /** le système-1, purement photocatalytique, permet une élimination efficace du limonène assistée par l'ozone. Cette élimination est favorisée par le temps de résidence plus élevé des polluants au contact du photocatalyseur. En revanche, le système combiné photocatalyse/adsorption, Système-2, met en évidence une élimination limitée du limonène par adsorption et une élimination photocatalytique 7 fois plus faible que le Système-1. Aucune amélioration liée à la génération O₃ par UVC n'a été mise en évidence en utilisant le Système-2.
- **Formation de sous-produits /** Malgré le pic de pollution transitoire et limité (environ 40 ppb), les deux dispositifs conduisent à la formation de COVO légers; le niveau des espèces secondaires générés peut être directement relié à la capacité d'oxydation du système: plus l'élimination des COV primaires est élevée, plus la contribution des intermédiaires réactionnels au bilan carbone est élevée. La présence d'une couche d'adsorbant dans le Système-2 ne semble jouer aucun rôle dans la prévention de la libération des COV secondaires dans l'environnement intérieur. En outre, la capacité d'oxydation limitée du Système-2 vis-à-vis du limonène conduit à une production d'AOS, tandis que l'avancement d'oxydation plus élevé induit par le Système-1 empêche une telle production de produits secondaires particuliers.
- **Fonctionnement sur 10 heures /** Les performances du traitement ne sont pas constantes en fonction de la durée de fonctionnement même à l'échelle de temps des 10 heures étudiées. La capacité de sorption limitée et la capacité d'oxydation du Système-2 conduisent à une diminution des performances du système dans les 8 heures; en revanche, le média purement photocatalytiques du Système-1 a tendance à gagner en performances sur cette plage de temps. L'effet autonettoyant du photocatalyseur dans le Système-1 est suggéré pour interpréter le comportement observé.

La comparaison des résultats obtenus au cours de l'étude de la matrice artificielle « produits ménagers » avec ceux obtenus à partir de l'action réaliste de ménage a permis de mettre en avant la représentativité de la matrice artificielle en termes de composition matricielle et de traitements des systèmes.

En conséquence, une évaluation fiable des processus de traitement d'air devrait:

- (i) être effectuée dans un environnement à échelle réelle,
- (ii) intégrer l'élimination des COV primaires ainsi que la génération de COV secondaires pour définir les paramètres de performances globaux et pertinents,
- (iii) étudier et quantifier d'autres produits secondaires possibles que les COV secondaires, tels que l'ozone et les particules, en fonction de la configuration du système et du protocole expérimental,
- (iv) évaluer les performances sur des échelles de temps plus importantes, telles que plusieurs heures ou jours, combinant des événements de pollution transitoires avec un fond de pollution continue. Ce point est abordé dans le chapitre suivant (cf. Chapitre V).

Références du chapitre IV

- [1] Nazaroff, W.W., et al., *Cleaning products and air fresheners: exposure to primary and secondary air pollutants*. Atmospheric Environment, 2004. **38**(18): p. 2841-2865.
- [2] Nicolas, M., et al. *Characterization of VOCs and Aldehydes emissions from household products*. in *Indoor Air: Proceedings of the 12th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*. 2011.
- [3] Singer, B.C., et al., *Cleaning products and air fresheners: emissions and resulting concentrations of glycol ethers and terpenoids*. Indoor Air, 2006. **16**(3): p. 179-191.
- [4] Sarwar, G., et al., *Indoor fine particles: the role of terpene emissions from consumer products*. Journal of the Air & Waste Management Association, 2004. **54**(3): p. 367-377.
- [5] Villanueva, F., et al., *Levels and sources of volatile organic compounds including carbonyls in indoor air of homes of Puertollano, the most industrialized city in central Iberian Peninsula. Estimation of health risk*. International Journal of Hygiene and Environmental Health, 2015. **218**(6): p. 522-534.
- [6] Mandin, C., et al., *Assessment of indoor air quality in office buildings across Europe – The OFFICAIR study*. Science of The Total Environment, 2017. **579**: p. 169-178.
- [7] Madureira, J., et al., *Indoor air quality in schools and its relationship with children's respiratory symptoms*. Atmospheric Environment, 2015. **118**: p. 145-156.
- [8] Rossignol, S., et al., *The use of a housecleaning product in an indoor environment leading to oxygenated polar compounds and SOA formation: Gas and particulate phase chemical characterization*, 2013.
- [9] Nicolas, M., et al., *Activités domestiques et qualité de l'air intérieur: émissions, réactivité et produits secondaires*. 2013.
- [10] Morawska, L., et al., *Ultrafine Particles in Indoor Air of a School: Possible Role of Secondary Organic Aerosols*. Environmental Science & Technology, 2009. **43**(24): p. 9103-9109.
- [11] Wainman, T., et al., *Ozone and limonene in indoor air: a source of submicron particle exposure*. Environ Health Perspect, 2000. **108**(12): p. 1139-45.
- [12] Chen, X., et al., *A chamber study of secondary organic aerosol formation by limonene ozonolysis*. Indoor Air, 2010. **20**(4): p. 320-328.
- [13] Zhang, J.Y., et al., *Secondary organic aerosol formation from limonene ozonolysis: Homogeneous and heterogeneous influences as a function of NOx*. Journal of Physical Chemistry A, 2006. **110**(38): p. 11053-11063.
- [14] Langer, S., et al., *Ultrafine particles produced by ozone/limonene reactions in indoor air under low/closed ventilation conditions*. Atmospheric Environment, 2008. **42**(18): p. 4149-4159.
- [15] Leungsakul, S., et al., *Kinetic Mechanism for Predicting Secondary Organic Aerosol Formation from the Reaction of d-Limonene with Ozone*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(24): p. 9583-9594.
- [16] Sun, T., et al., *The chemical mechanism of the limonene ozonolysis reaction in the SOA formation: A quantum chemistry and direct dynamic study*. Atmospheric Environment, 2011. **45**(9): p. 1725-1731.
- [17] El Otmani, A., *Oxydation photocatalytique de composés insaturés, terpènes et hétérocycles aromatiques. Effet de l'addition de zéolithes.*, 1993, PhD Thesis, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.
- [18] Ourrad, H., et al., *Limonene photocatalytic oxidation at ppb levels: Assessment of gas phase reaction intermediates and secondary organic aerosol heterogeneous formation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **168-169**(0): p. 183-194.
- [19] Poncet-Vincent, S., *Désodorisation de l'air par photocatalyse au contact de TiO₂: dégradation de l'acide pentanoïque, du limonène et du sulfure d'hydrogène.*, 1999, PhD Thesis, Université Claude Bernard-Lyon.

- [20] Catanzaro, I., et al., *Biological effects and photodegradation by TiO₂ of terpenes present in industrial wastewater*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **185**: p. 591-597.
- [21] Saverini, M., et al., *Genotoxicity of citrus wastewater in prokaryotic and eukaryotic cells and efficiency of heterogeneous photocatalysis by TiO₂*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2012. **108**(0): p. 8-15.
- [22] RIBOT, B., et al., *RAPPORT FINAL: Mise en place de protocoles de qualification des appareils d'épuration d'air*, 2006.
- [23] AFNOR, *Norme XP B 44-013 Méthode d'essais et d'analyse pour la mesure d'efficacité de systèmes photocatalytiques pour l'élimination des composés organiques volatils (COV) / odeurs dans l'air intérieur en recirculation*. 2009.
- [24] Harb, P., et al., *The 40 m³ Innovative experimental Room for INdoor Air studies (IRINA): Development and validations*. Chemical Engineering Journal, 2016. **306**: p. 568-578.
- [25] Debono, O., et al., *Gas phase photocatalytic oxidation of decane at ppb levels: Removal kinetics, reaction intermediates and carbon mass balance*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2013. **258**(0): p. 17-29.
- [26] Debono, O., et al., *Toluene photocatalytic oxidation at ppbv levels: Kinetic investigation and carbon balance determination*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **106**(3-4): p. 600-608.
- [27] Maquin, B., et al., *Mineral fibre provided with microporous or mesoporous coating*, 2003, Google Patents.
- [28] Metts, T., et al., *Effect of VOC loading on the ozone removal efficiency of activated carbon filters*. Chemosphere, 2006. **62**(1): p. 34-44.
- [29] Sidheswaran, M.A., et al., *Energy efficient indoor VOC air cleaning with activated carbon fiber (ACF) filters*. Building and Environment, 2012. **47**: p. 357-367.
- [30] Ohtani, B., et al., *Photoactivation of silver loaded on titanium (IV) oxide for room-temperature decomposition of ozone*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1993. **71**(2): p. 195-198.
- [31] Pichat, P., et al., *Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO₂ photocatalysis*. Catalysis Today, 2000. **63**(2): p. 363-369.
- [32] Waring, M.S., et al., *Indoor secondary organic aerosol formation initiated from reactions between ozone and surface-sorbed d-limonene*. Environmental Science & Technology, 2013. **47**(12): p. 6341-6348.
- [33] Thevenet, F., et al., *Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2005. **61**(1): p. 58-68.
- [34] Kim, H., et al., *Real refractive indices and volatility of secondary organic aerosol generated from photooxidation and ozonolysis of limonene, α -pinene and toluene*. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013. **13**(15): p. 7711-7723.
- [35] Ng, N.L., et al., *Contribution of first-versus second-generation products to secondary organic aerosols formed in the oxidation of biogenic hydrocarbons*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(7): p. 2283-2297.
- [36] Presto, A.A., et al., *Investigation of alpha-Pinene + Ozone Secondary Organic Aerosol Formation at Low Total Aerosol Mass*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(11): p. 3536-3543.
- [37] Pathak, R.K., et al., *Influence of Ozone and Radical Chemistry on Limonene Organic Aerosol Production and Thermal Characteristics*. Environmental Science & Technology, 2012. **46**(21): p. 11660-11669.
- [38] Kalberer, M., et al., *Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols*. Science, 2004. **303**(5664): p. 1659-1662.
- [39] Pang, Y., et al., *On the importance of organic oxygen for understanding organic aerosol particles*. Aerosol Science and Technology, 2006. **40**(2): p. 128-133.

- [40] Bateman, A.P., et al., *Time-resolved molecular characterization of limonene/ozone aerosol using high-resolution electrospray ionization mass spectrometry*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009. **11**(36): p. 7931-7942.
- [41] Debono, O., et al., *VOC ternary mixture effect on ppb level photocatalytic oxidation: Removal kinetic, reaction intermediates and mineralization*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **218**: p. 359-369.

Liste des figures du chapitre IV

Figure IV- 1 : Evolution of limonene maximum concentration emitted from ADOQ-50 cleaning product as a function of IRINA experimental room temperature (50-60 % RH). Error bars on x axis correspond to temperature standard deviation which is limited to ± 1 °C and error bars on y axis correspond to concentration measurement uncertainty which is evaluated to be 10 %. 161

Figure IV- 2 : Evolution of limonene maximum concentration emitted from ADOQ-50 cleaning product as a function relative humidity inside IRINA experimental room (T °C = 22 ± 1 °C). Error bars on x axis correspond to relative humidity (%) standard deviation which is limited to 10% and error bars on y axis correspond to concentration measurement uncertainty which is evaluated to be 10 %. 161

Figure IV- 3 : Evolution of $\ln[\text{limonene}]$ as a function of time (hr) (T °C= 22 ± 1 °C; RH=50-60%)..... 162

Figure IV- 4 : Comparison of limonene natural decay rates with CO₂ decay rates (T °C = 22 ± 1 °C; RH = 50 - 60 %). 163

Figure IV- 5 : Evolution of ozone produced by Device-1 (diamond symbols) and Device-2 (triangle symbols) in IRINA experimental room as a function of time; $t = 0$ hr corresponds to the startup of devices; UVC lamps of devices are on, but devices are operated either with media (full symbols) or without media (empty symbols). 165

Figure IV- 6 : Decay rates of limonene determined in IRINA experimental room in the absence of any air treatment device (empty room) and in the presence of each selected device (DEVICE-1 and DEVICE-2). Air treatment devices are operated (i) with UVC only and no media (UVC only), (ii) with media only and no UVC (media only) and (iii) with UVC irradiated media (complete treatment). (T °C= 22 ± 1 °C; RH=50-60%)..... 167

Figure IV- 7 : Temporal profiles of the gas phase reaction intermediates monitored during the treatments of household product emissions in IRINA using Device-1 ((a) at startup and (b) after 8 h of operation) and using Device 2 ((c) at startup and (d) after 8 h of operation), T °C = 22 ± 1 °C; RH = 50-60 %. 169

Figure IV- 8 : Contributions of the gaseous reaction products to the carbon mass balance as a function of time during the photocatalytic oxidation of ADOQ-50 emitted limonene in IRINA using Device 1 ((a) at startup and (b) after 8h of operation) and Device 2 ((c) at startup and (d) after 8h of operation) (T °C = 22 ± 1 °C; RH = 50-60 %). 171

Figure IV- 9 : Temporal evolutions of particle numbers during the treatment of household product emissions in IRINA using Device-1 and Device-2 ($T = 22 \pm 1$ °C; RH = 50-60 %). The mean background level and the background variation zone are respectively marked with a dashed grey line and dashed black rectangle. 172

Figure IV- 10 : (a) Evolution of SOA size distribution during the treatment of ADOQ-50 emissions in IRINA using Device 2 (T °C= 22 ± 1 °C; RH=50-60%). (b) Evolution of particle modal diameter during the photocatalytic oxidation of limonene emitted from ADOQ-50 in IRINA using Device 2. 174

Figure IV- 11 : Aerosol mass concentrations determined during the treatment of emitted limonene in IRINA using Device 2 as a function of time, after dilution correction and wall losses correction ($T = 22 \pm 1$ °C; RH = 50-60 %). 174

Figure IV- 12 : Respective contributions of limonene, identified gaseous reaction products and particulate matter into the carbon mass balance of VOCs emitted from household products using Device-1 ((a) at startup and (b) after 8 hr of operation) and Device-2 ((c) at startup and (d) after 8 hr of operation) (T °C= 22 ± 1 °C; RH=50-60%). 176

Liste des tableaux du chapitre IV

Tableau IV- 1: List of VOCs emitted from ADOQ-50 cleaning product and monitored in IRINA experimental room, with corresponding maximum concentrations under $T = 22 \pm 1$ °C and RH = 50-60 %. Uncertainties correspond to the standard deviation between four similar emission experiments. 160

Tableau IV- 2: Particle number background levels in IRINA both in presence and in absence of operated air treatment devices. Error bars correspond to the standard deviation of particle number monitored over a 1 hour time span, no VOC is introduced in the experimental room along these experiments..... 172

Tableau IV- 3 : Grandeurs caractéristiques du limonène généré et traité dans la pièce expérimentale IRINA (i) via la mise en œuvre du produit ADOQ-50, (ii) via l'injection de la matrice artificielle « produits ménagers »..... 177

Chapitre V
Emissions et traitements de COV issus de matériaux
bois en air intérieur

Sommaire du chapitre V

1	Introduction.....	189
2	Experimental	190
2.1	Experimental room: IRINA.....	190
2.2	Analytical instruments.....	190
2.3	Selection and technical specifications of air treatment devices	191
2.4	Experimental protocol.....	192
3	Results and discussions	193
3.1	Wood-based material emissions in IRINA	193
3.2	Natural depletions of emissions in IRINA	197
3.3	Investigation of air treatment impact on indoor air quality	199
3.3.1	Considering natural depletion.....	199
3.3.2	Treatment of primary emitted VOCs.....	200
4	Evaluation de la représentativité de la matrice artificielle « bâtiments bois »	206
5	Bilan du chapitre V.....	208
	Références du chapitre V.....	210
	Liste des figures du chapitre V	212
	Liste des tableaux du chapitre V.....	213

Les travaux présentés dans les chapitres III et IV correspondent à des événements ponctuels de pollution dans la pièce IRINA. En effet, les COV injectés (Chapitre III) ou émis par un produit d'entretien (Chapitre IV) sont caractérisés par une source dont l'émissivité est limitée dans le temps ; les COV sont donc éliminés de la pièce après une durée quelques heures. Néanmoins, deux types de source de pollution peuvent être distingués en air intérieur : (i) les sources de pollution ponctuelles, souvent liées à l'activité humaine, telle qu'une activité de ménage, de cuisine ou le tabagisme ; et (ii) les sources de pollution continues, plutôt liées au bâtiment, aux matériaux présents dans l'espace intérieur (matériaux de construction, mobilier, etc..) ou à la pénétration de polluant extérieurs par les systèmes de ventilation. Il apparaît donc nécessaire d'étudier le comportement des systèmes de traitement face à une source d'émission continue afin d'évaluer leur réponse face à une dynamique de pollution très différente de celle dans l'étude des matrices modèles et de la mise en œuvre de produits ménagers. Les matériaux de construction à base bois ont été retenus comme source continue dans le cadre de ces travaux. Les objectifs de ce chapitre sont :

- (i) caractériser la dynamique temporelle des émissions en COV émis par les matériaux bois dans la pièce expérimentale IRINA,
- (ii) caractériser les comportements des systèmes de traitement face à une source continue de COV typiques des matériaux à base de bois,
- (iii) comparer les performances des deux systèmes de traitements étudiés, en termes d'élimination de COV et d'émission d'espèces secondaires,
- (iv) comparer les comportements des dispositifs face au traitement d'une matrice gazeuse injectée ponctuellement et face aux émissions continues de matériaux bois afin d'évaluer la représentativité d'une matrice synthétique.

Une pré-campagne de mesure a été réalisée dans un premier temps dans IRINA afin d'optimiser les conditions expérimentales de la campagne finale : température, humidité relative, charge en matériaux bois, nombre et fréquence des prélèvements. Sur la base des résultats de cette pré-campagne, IRINA a été chargée avec 60 m² de matériaux bois afin de mimer une construction à ossature bois réaliste. La campagne de mesure s'est déroulée sur une durée de 3 semaines. Le protocole expérimental développé comprend 7 phases de mesures : 3 phases de suivi des émissions ; 2 phases de traitement chacune réalisées avec un système de traitement sur une durée de 48 hr ; 2 phases de stabilisation de la pièce.

Dans un premier temps, la dynamique d'émission des COV par les matériaux bois est renseignée. Plus particulièrement, le coefficient d'épuisement naturel des matériaux bois est déterminé pour chacun des COV émis. Dans un second temps l'efficacité de traitement des deux systèmes en termes d'élimination des COV primaires et formation d'espèces secondaires est évaluée. L'ensemble des résultats issus de ces travaux a fait l'objet d'un article soumis à *Building and Environment* le 15/09/2017, ils sont donc présentés en anglais dans ce manuscrit.

1 Introduction

The combination of a poor indoor air quality (IAQ) with long term exposure may considerably affect human health[1]. The INDEX project [2] reviewed existing knowledge about chemicals and their concentration levels in indoor environments along with available toxicity information. It came to the conclusion that volatile organic compounds (VOCs), such as benzene, toluene and xylenes, and aldehydes (formaldehyde and acetaldehyde) should be considered as priority pollutants regarding their health effects. Moreover, monoterpene compounds, such as limonene and α -pinene, require deeper attention and investigations. Several studies evidenced that indoor to outdoor ratios (I/O) can be significantly high for some VOCs, indicating that major indoor sources are mostly related to inner building materials [3-6]. In 1998, a review on VOC emissions from newly built houses published by Yu and Grump [7] evidenced that building material emissions are the most contributing sources of VOCs along the first six months after construction. Among other construction materials, wood based materials can be pointed out as primary sources of aldehydes and terpenes [8]. For instance, formaldehyde is known to be significantly emitted from wood based materials such as MDFs, plywood panels and products containing urea-formaldehyde resins [9]. As for terpenes, emission studies on freshly produced untreated pine and oriented strand board (OSB) evidenced significant emission rates for α -pinene and 3-carene [10, 11].

The use of wood-based material among other available construction products may vary from one country to another. More than 90 % of houses are wood-based in Northern America and Scandinavia while their portion in the rest of Europe remains lower than 10 % [12]. However, the later value is increasing due to environmental concerns such as (i) bio-sourcing, (ii) recyclability, as well as (iii) thermal insulation properties. In 2017, the results of the field campaign performed by French OQAI (Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur) on 72 energy-efficient dwellings pointed out an unexpected high incidence of three specific VOCs : hexaldehyde, α -pinene and limonene [13]. Their unusual occurrences have been correlated to (i) lower air renewal rates in the energy efficient dwellings (ca. 0.75 h^{-1}) compared to values observed un classical housings [13, 14], and above all (ii) the higher use of wood based materials for construction, flooring and furnitures in the investigated buildings. Thus, the construction practice of energy efficient wood-based buildings clearly impacts indoor air quality and questions the exposure of occupants.

Regarding air treatment technologies, photocatalytic oxidation is a widespread indoor air treatment technique among commercialized air treatment devices. Indeed, more than 90 % of commercialized air treatment devices in France in 2006 implied at least a photocatalytic oxidation step [15]. Standards are now available to assess the performances of such devices, however the French XP B 44 013 standard [16] recommends testing photocatalytic air cleaners using a primary mixture of VOCs, namely formaldehyde, acetaldehyde, acetone, toluene and heptane, in a closed 1 m^3 experimental chamber. Thus, test conditions proposed by the current standard are far from any realistic indoor air consideration in terms of (i) treated air volume, (ii) air dynamics and (iii) model VOC diversity and concentrations. Therefore, the efficiency of photocatalytic devices under real conditions is still questionable and more investigation needs to be performed regarding performances and safety of such devices. In order to address this issue, a 40 m^3 experimental room named IRINA (Innovative

Room for Indoor Air studies) has been developed, instrumented and validated [17]. It makes possible the assessment of the efficiencies of air purifying devices in a controlled environment yet in a large scale chamber and versus real indoor VOC sources such as wood based building materials.

This work aims first to identify and quantify VOC emissions and natural depletion from wood-based building materials, using realistic load of plywood panels and treated fir boards in IRINA experimental room. Second, emitted VOCs are treated using two commercialized photocatalytic devices in order to address the removal of primary emitted VOCs and the subsequent formation of by-products to assess the real scale impact of air treatment on indoor air quality in a wood-based construction.

2 Experimental

2.1 Experimental room: IRINA

Experiments reported in this paper are conducted in the 40 m³ experimental room IRINA. IRINA accurate description and validation has been described by Harb et al [17]. In brief, IRINA inner surfaces are fully covered with aluminum foils to avoid any VOC sink or source from the experimental room surfaces. The room is operated in a semi-closed mode with a controlled air exchange rate of $0.3 \pm 0.1 \text{ hr}^{-1}$. A looped air conditioning system (AC) is placed in IRINA to ensure temperature and humidity control as well as air homogenization. Four sensor arrays continuously monitor temperature, relative humidity and CO₂ concentration inside the room.

2.2 Analytical instruments

The temporal evolution of VOC concentrations inside IRINA experimental room are determined using two types of sampling cartridges and chromatographic systems.

Hydrocarbon VOC sampling is performed on Carbotrap 202 cartridges for 30 min using an automated Across sampling system at a flow rate of 0.20 L.min⁻¹. Sampled cartridges are desorbed using Gerstel thermal desorber. Compounds are thermally transferred under He and refocused on a cryogenic capillary trap. The gas chromatographic analysis is performed using a 7890A type instrument from Agilent Technologies equipped with an Agilent DB-5MS chromatographic column connected to two different detectors (i) a Flame Ionization Detector (FID), and (ii) a Mass Spectrometer (MS). The typical detection limit of this instrument for hydrocarbon VOCs with abovementioned sampling conditions is 0.1 ppb. Calibration of the identified and quantified VOCs is achieved with corresponding certified gas cylinders.

Carbonyl VOCs (OVOC) are derivatized on 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) impregnated silica Supelco cartridges for 30 min at a flow rate of 2 L.min⁻¹. Obtained hydrazones are extracted from DNPH cartridges with 3 mL acetonitrile and analyzed with Water 2487 HPLC. Compounds are eluted on C18 column and detected by tunable wavelength UV absorption (Water 2695). Under these conditions, the typical detection limit for carbonyl compounds is 0.01 ppb. Calibrations of the carbonyls are achieved using certified standard solutions.

2.3 Selection and technical specifications of air treatment devices

The purpose of this study is to address the impact of real air treatment devices on the specific indoor air chemistry and quality of wood based building. To that end, the most typical and widespread air treatment devices on the French market had to be designated. In 2014, authors inventoried twenty commercially available indoor air cleaning devices in the French market relying on (i) photocatalysis, (ii) adsorption, (iii) ionization, (iv) ozonolysis, or (v) multiple combinations of these processes. Among them, devices relying on photocatalysis and adsorption technologies or their combination are from far the most representative of the market, i.e. 95 %. Considering that the study is performed into IRINA experimental room, to ensure the best compromise between (i) the volume of the experimental room, (ii) VOC removal kinetics and (iii) realistic comfort parameters, devices with total air flow rate higher than $100 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$ have not been selected. Four devices among twenty were compliant with those criteria. The four selected devices have been tested according to the XP B 44-013 standard [16]. Devices characterized by the highest clean air delivery rate (CADR), as defined by the standard, have been selected for further investigations. They are named Device-1 and Device-2 in this study. Device-1 solely relies on photocatalytic oxidation while Device-2 combines adsorption with photocatalytic oxidation. In spite of the fact that devices have been purchased on the market, a detailed characterization of their design has primarily been performed.

Device-1 and Device-2 are both designed with a cylindrical geometry, meaning that the photocatalytic or sorptive-photocatalytic media is shaped as a cylinder and the irradiation lamp is located along the axis of the cylinder. In both devices, the total length of the UV lamps corresponds to the length of the photocatalytic cylinder ensuring a homogeneous irradiation of the inner side of the cylindrical media. Both lamps are mercury discharges providing UVC irradiation with maximum emission bands at 254 nm. However, devices differ in terms of photocatalytic media and dimensions which impact the contact time of the treated gas with the media and the photon flux on the photocatalytic surfaces.

Device-1: The photocatalytic media implemented in Device-1 is produced by Saint-Gobain and known as Quartzel [18]. The material is shaped in a 80 cm long and 15 cm inner diameter cylinder. It consists in TiO_2 coated amorphous silica fibers. The global density of that media is $100 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ with a specific surface area of $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$; the TiO_2 load on the media is $16 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. Device-1 involves 0.4 m^2 of Quartzel photocatalytic media corresponding to 6.4 g of TiO_2 photocatalyst. The average total thickness of that fibrous media is 10 mm. The total flow rate of Device-1, determined with SwemaFlow, is $48 \text{ m}^3 \cdot \text{hr}^{-1}$. Thus, assuming a homogeneous flow across the 0.4 m^2 photocatalytic media, the air velocity across the media used in Device-1 is ca. $0.033 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ corresponding to a residence time of the treated gas in the vicinity of the 10mm-thick photocatalyst of ca. 0.3 s. The total incident UV photon flux on the inner side of the photocatalytic cylinder is $6 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, corresponding to a total incident power of 22.6 W. Irradiation of the media is ensured using an 80cm-long UV lamp placed on the axis of the cylindrical photocatalytic media.

Device-2: The media used in Device-2 is a double layer 5mm-thick material. The material is shaped in a 40 cm long and 10 cm inner diameter cylinder. The total geometric surface of the media is 0.12 m^2 . The outer layer consists in a compacted sheet of activated carbon with a density of $550 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$. The inner layer of the cylinder consists in a sheet of TiO_2 -coated silica fibers with a coating density of 20

$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$. Subsequently, the media used in Device-2 combines 66 g of activated carbon with 2.4 g of TiO_2 . Considering the design of Device-2, the treated gas first flows through the activated carbon layer, and then it reaches the surface of the photocatalytic sheet. The total flow rate of Device-2 is $33 \text{ m}^3\cdot\text{hr}^{-1}$. Thus, assuming a homogeneous flow across the 0.12 m^2 media, the air velocity across the media used in Device-2 is ca. $0.076 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. This value exceeds the one of Device-1 by more than a factor 2. Considering the respective thicknesses of both layers of the media used for Device-2, residence times of the treated gas are (i) 0.05 s in the vicinity of the activated carbon layer and (ii) 0.01 s in the photocatalytic media layer vicinity. The latter value noticeably differs from Device-1 residence time by one order of magnitude. The inner photocatalytic surface of the media is directly and homogeneously irradiated with a total incident UV photon flux of $9 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, corresponding to a total incident power of 11.1 W.

2.4 Experimental protocol

All experiments are performed in IRINA under $23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ and from 50 to 60 % relative humidity (RH) to be as close as possible to typical indoor conditions. Before loading IRINA with wood based materials, blank measurements are performed to determine background VOC and OVOC levels. Then, IRINA is loaded with wood-based materials and both selected air treatment devices are placed in the center of the room. Air treatment devices are switched on and off from the outer part of IRINA. The room has not been entered all along the different measurement campaigns. IRINA is loaded with 60 m^2 of plywood panels and 32 m^2 of treated fir boards corresponding to a surface over volume (S/V) ratio of $2.3 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-3}$. This ratio is privileged to mimic real indoor wood load corresponding to a wood-based construction equipped with wood-based furniture. Once wood-based materials are installed in IRINA, the room is left over for 4 days to ensure gas phase equilibrium between (i) VOC emissions from materials and (ii) VOC losses due to air exchange rate and possible uptake phenomena such as adsorption and deposition. After stabilization, the measurement campaign is performed in IRINA over 17 days (Figure V- 2), it is divided into 7 phases.

Phase 1: “Emission 1” (E1): VOC concentrations are monitored over 72 hr in order to assess their concentration profiles over time and determine emitted VOC levels under stable conditions prior to any treatment.

Phase 2: “Treatment using Device-2” (TD2): Device-2 is turned on to assess its impact on primary emitted VOCs over 48 hr, simultaneously, a complete characterization of potential gaseous by-products generated along the treatment is performed.

Phase 3: “Room Stabilization 1” (RS1): Device-2 is turned off and the room is left for 48 hr so that the gas phase equilibrium is reached again.

Phase 4: “Emission 2” (E2): This phase consists in monitoring VOC concentrations over 72 hr to assess their concentrations profiles over time and determined emitted VOC levels under stable conditions.

Phase 5 “Treatment using Device-1” (TD1): Device-1 is turned on to assess its impact on primary emitted VOCs over 48 hr, simultaneously a complete characterization of gaseous by-products generated along the treatment is performed.

Phase 6 “Room stabilization 2” (**RS2**): Device-1 is turned off and the room is left for 48 hr so that the gas phase equilibrium is reached again.

Phase 7 “Emission 3” (**E3**): This phase consists in monitoring VOC concentrations over 72 hr to assess their concentrations profile over time and determined emitted VOC levels under stable conditions.

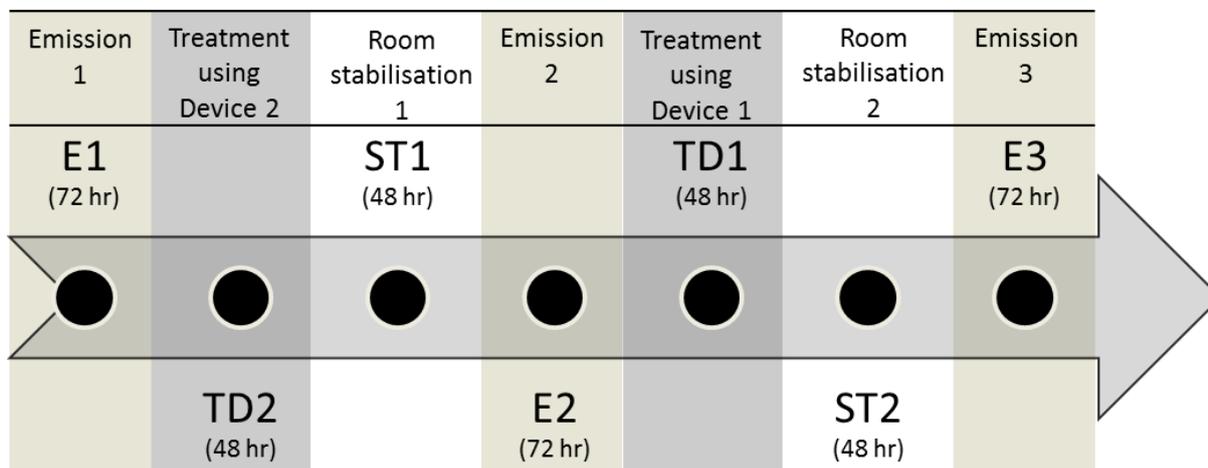


Figure V- 1 : Description of the measurement campaigns performed in IRINA ($T^{\circ}C= 23 \pm 1^{\circ}C$; $RH=50-60\%$).

3 Results and discussions

3.1 Wood-based material emissions in IRINA

In the presence of the wood load placed in IRINA, a total of 6 terpenoid VOCs and 8 oxygenated VOCs has been identified and quantified along the E1 phase. During that phase, 17 measurements of terpenes and OVOCs are performed over 72 hr. Terpenes are expected to be emitted from treated fir boards [10], while plywood panels can be considered as the main source of OVOCs [9]. An example for formaldehyde and α -pinene temporal profile during E1 measurement phase is reported in Figure V- 2. As can be seen in these figures both compound concentrations are stable with variations limited to 20 % between all measurements performed.

All compounds identified and quantified along E1 phase are reported in Tableau V- 1. As can be retrieved from this table, except for α -pinene and butanal, all VOC and OVOC emitted concentrations are stable over 72 hr of measurement with coefficients of variation lower than 20 %. Moreover, these data evidence that formaldehyde is by far the most emitted VOC resulting in a concentration of 407 ± 51 ppb inside the experimental room. The stable concentration of emitted formaldehyde exceeds the exposure limit of $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (i.e. 80 ppb) advised by the World Health Organization (WHO) for a 30-minutes exposure[1] thereby, such emissions can be considered as damaging indoor air quality and human health. In addition to formaldehyde, α -pinene, acetaldehyde, acetone and 2.5-dimethylbenzaldehyde are emitted with significant concentrations exceeding 20 ppb.

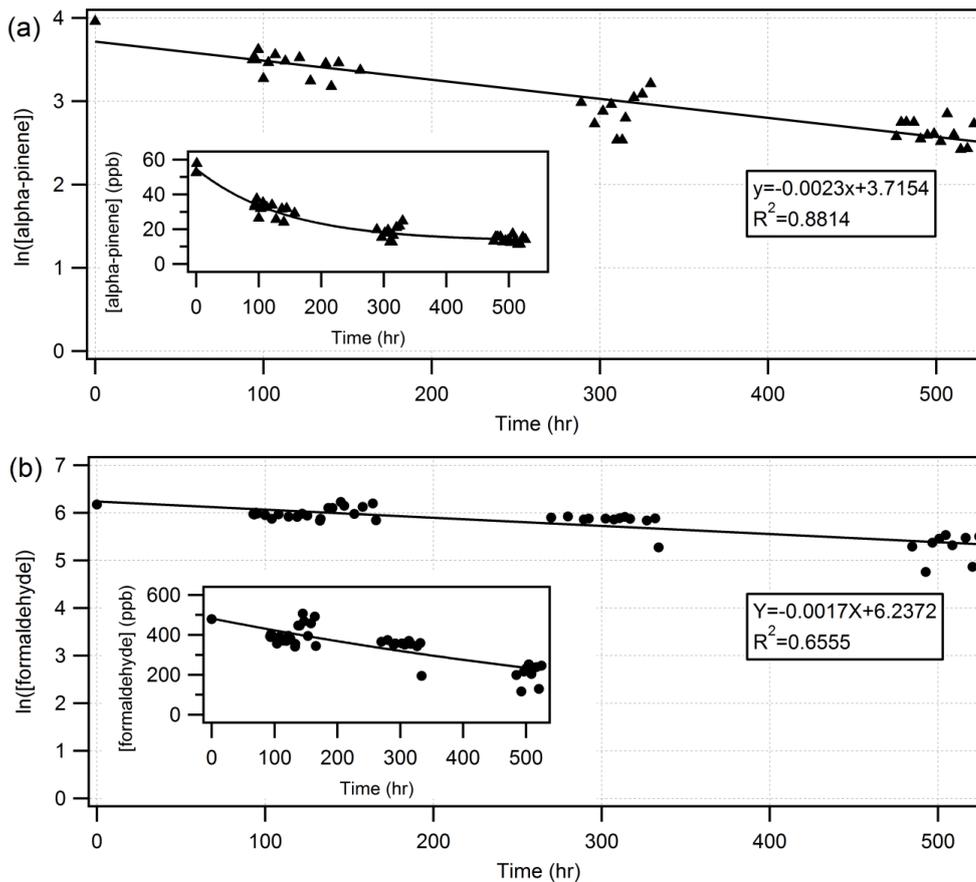


Figure V-2 : Temporal evolution of (a) α -pinene and (b) formaldehyde concentrations inside IRINA during E1 emission phase ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1^{\circ}\text{C}$; $\text{RH} = 50\text{-}60\%$). The mean concentrations are reported by grey dashed lines, while the black dashed lines reports coefficient of variation limits.

In order to assess the long term evolution of wood based material emissions along the campaign, three emission phases were programmed: E1, E2 and E3. During E2 and E3 phases 12 measurements are performed over 48 hr. Except for acetone in E3 phase, the coefficients of variation of all VOCs remain limited to 25 and 27 % respectively for E2 and E3 phases.

However, Figure V- 3 reports the mean values of VOC concentrations respectively monitored during E1, E2 and E3 phases. As can be seen in this figure, mean concentrations monitored in IRINA are characterized by a decreasing trend from one phase to another. Formaldehyde typically illustrates that trend with a concentration drop from 407 ± 51 ppb in E1 to 203 ± 47 ppb in E3, i.e. after two weeks of emissions in the experimental room. The resulting VOC concentrations in the experimental room are the convolution of various phenomena such as (i) emissions from wood-based materials, (ii) uptake of emitted VOC and (iii) air exchange rate of the room. Considering that the nature of the materials and surface present in IRINA are not modified and environmental parameters are kept constant along the whole campaign, the decreasing trend of VOC concentration can be attributed to emission decays, indicating a natural depletion of the wood-based sources. This point is investigated in the following section.

Tableau V- 1 : VOCs identified and quantified along E1 phase, standard deviations and coefficients of variation are determined from 17 measurements over 72 hr ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1$; $\text{RH} = 50\text{-}60\%$).

Compound	Analytical technique	Concentration (ppb)	Coefficient of variation (%)
α -pinene	Sampling on Carbotrap	31.4 ± 3.8	12
camphene	202 cartridges and	8.9 ± 1.9	22
β -pinene	analysis by TD-GC-	12.5 ± 4.7	38
3-carene	FID+MS	10.2 ± 1.7	16
d-limonene		13.9 ± 2.3	16
β -phellandrene		3.7 ± 0.7	20
hexanal		7.30 ± 1.4	20
formaldehyde	Derivatization on DNPH	407 ± 51	12
acetaldehyde	cartridges and analysis	22.0 ± 3.0	14
acetone	by HPLC-UV	22.2 ± 3.5	16
propanal		3.2 ± 0.4	12
butanal		1.2 ± 0.5	44
pentanal		7.1 ± 0.6	9
2.5-dimethylbenzaldehyde		23.0 ± 2.5	11

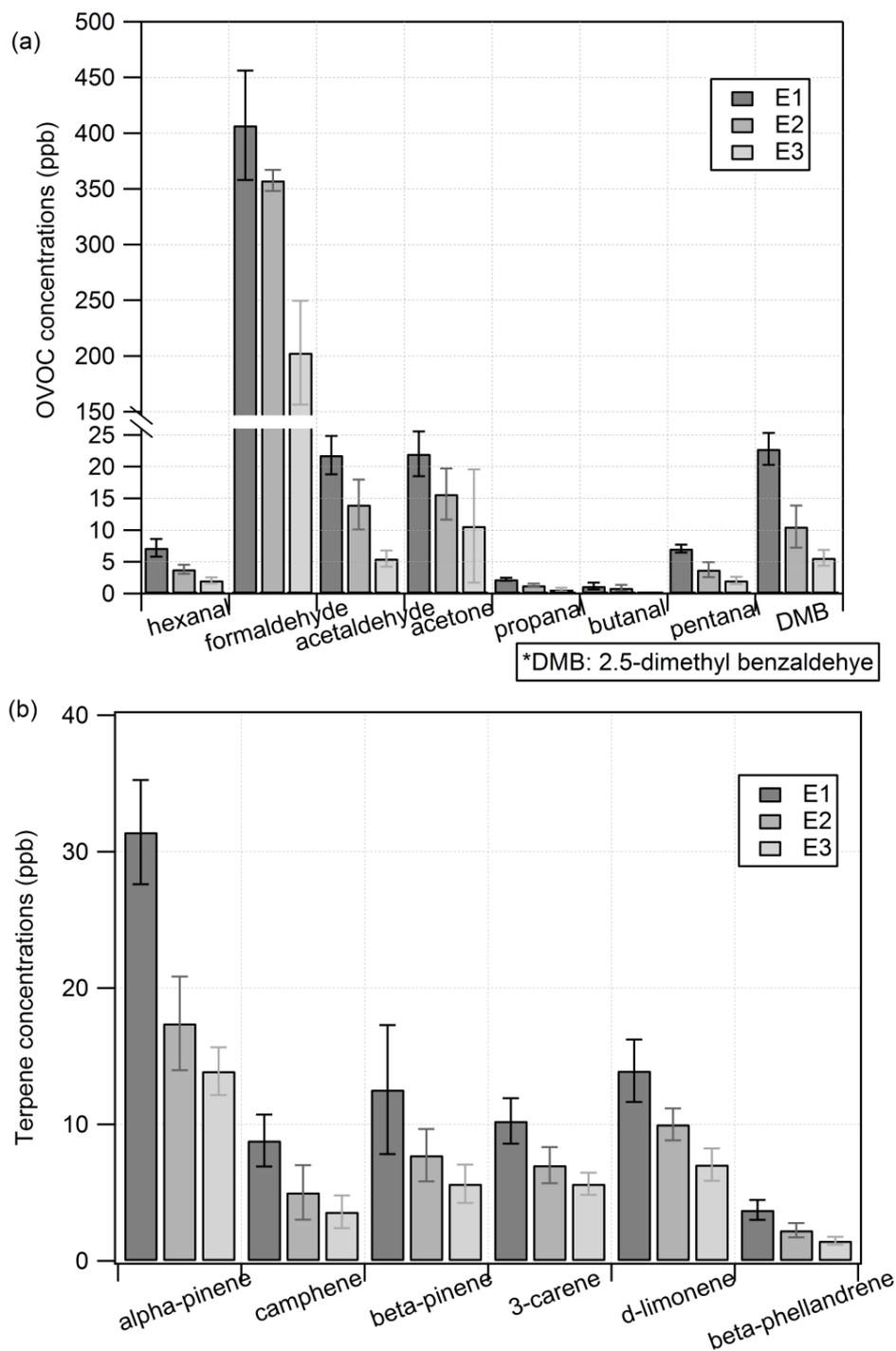


Figure V- 3 : Average concentrations of (a) terpenes and (b) OVOCs monitored during E1, E2, and E3 phases in IRINA experimental room ($T^{\circ}C = 23 \pm 1$ °C; RH = 50-60 %). Uncertainties correspond to the standard deviations calculated from the respective measurements performed along E1, E2 and E3 phases.

3.2 Natural depletions of emissions in IRINA

Materials containing and emitting VOCs are finite sources. This means that they contain a defined amount of VOCs and even if their emissions may vary with environmental conditions, they are primarily limited in time. Moreover, irrespectively of environmental parameters, the emission rates of VOCs from materials are mostly governed by VOC concentration gradients between the material bulk and the gas phase concentration in the material vicinity. As a result, under indoor air conditions, the VOC load in the material bulk tend to decrease with time leading to lowered concentration gradients, emission rates and indoor air concentrations. This phenomenon corresponds to the natural depletion of indoor VOC sources. This depletion phenomenon has been investigated along the emission phases of the experimental campaign in IRINA.

Natural depletion coefficients of terpenes and OVOCs have been determined taking into account measured concentrations at purchase ($t = 0$ hr) and during the three emission phases E1, E2 and E3 of the campaign. This 21-day experimental sequence in the experimental room provides a relevant overview of depletion phenomenon of the selected materials. Formaldehyde and α -pinene temporal profiles have been reported in Figure V- 4 (a) and (b) as inserts to illustrate the behavior of an OVOC and a terpenoid VOC. The temporal profiles of both VOCs suggest mono-exponential decays. They have been successfully linearized by plotting the evolution of the logarithm of VOC concentrations as a function of time. This behavior suggests a pseudo-first order kinetic for the natural depletion phenomenon over time. Subsequently, it can be typified by the slope of the linearized profiles, named as natural depletion rate. Formaldehyde and α -pinene respective natural depletions rates are found to be: 2.3×10^{-3} and $1.7 \times 10^{-3} \text{ hr}^{-1}$.

Natural depletion rates determined for monitored and quantified VOCs are compared in Figure V- 5. The overall variation range of determined depletion rates varies from $1.5 \times 10^{-3} \text{ hr}^{-1}$ for 3-carene to $3.5 \times 10^{-3} \text{ hr}^{-1}$ for 2,5-dimethylbenzaldehyde. It indicates that emission sources do not exhaust in the same rate depending on the considered VOC. However, it can be noticed that terpene natural depletion rates are characterized by a variation coefficient lower than 17%. The low dispersion of terpenes depletion rates could be related to the fact that they have similar chemical structure and properties and the same source material. Nevertheless, the depletion rate can be affected by the VOC initial content in the source material.

The behavior of OVOCs in terms of depletion is more contrasted than terpenes, higher rate variations are observed from one OVOC to another. These behaviors could be related to distinct volatilities. However, no clear correlations have been noticed between the determined natural depletion rates and the molecular weights and boiling points of the considered OVOCs; thereby this hypothesis is not validated and contrasted depletion rates could be contributed by the different initial contents of OVOCs in the sources.

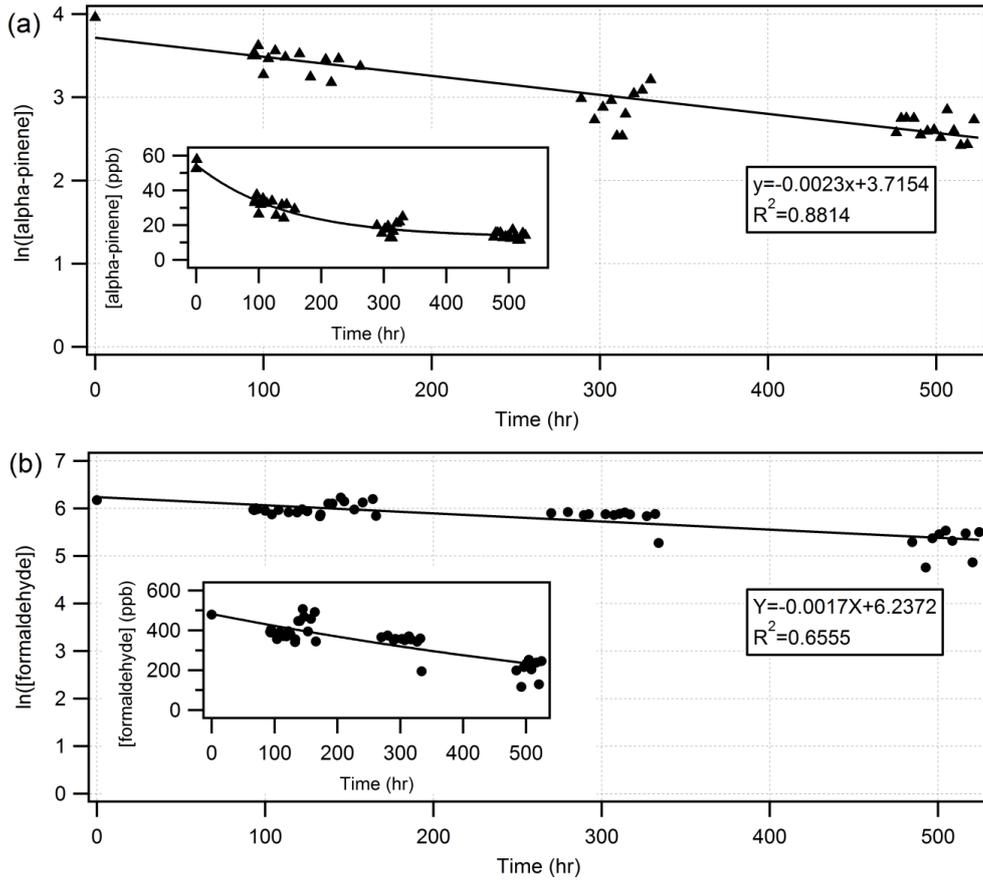


Figure V-4 : Temporal evolution of (a) $\ln[\alpha\text{-pinene}]$ and (b) $\ln[\text{formaldehyde}]$; inserts report the VOC concentrations (ppb) as a function of time ($T^\circ\text{C} = 23 \pm 1^\circ\text{C}$; $\text{RH} = 50\text{-}60\%$).

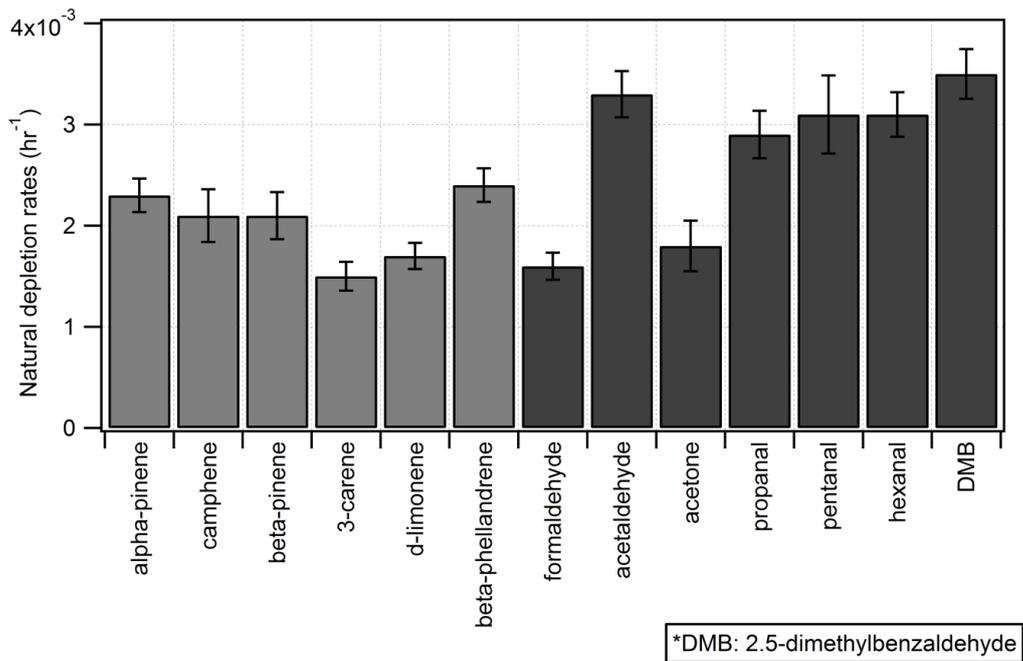


Figure V-5 : Natural depletion rates (hr^{-1}) determined over 21 days for terpenes (light grey) and OVOCs (dark grey) ($T^\circ\text{C} = 23 \pm 1^\circ\text{C}$; $\text{RH} = 50\text{-}60\%$)

3.3 Investigation of air treatment impact on indoor air quality

3.3.1 Considering natural depletion

A reliable assessment of air treatment performances requires that no other loss pathway than the treatment itself impacts the VOC concentration. In order to address that point temporal evolutions of VOC concentrations in the room along the emission phases have been revised considering the natural depletion rates in order to avoid any overestimation of the air treatment removal rate. Corrections are performed based on Equation V- 1 where $[X]_{corr}^i$ is the corrected concentration of the VOC i , $[X]$ is the monitored concentration of the VOC i , k_{nd}^i is the natural depletion rate of the VOC i , t is time in hours. Obtained corrected concentrations are reported in Tableau V- 2.

$$\text{Equation V- 1 : } [X]_{corr}^i = \exp[\ln([X]^i) + (k_{nd}^i \cdot t)]$$

Tableau V- 2 : Concentrations of terpenes and OVOCs corrected by natural depletion rate for each emission phase with corresponding coefficients of variation ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1$ °C; RH = 50-60 %).

VOC	Corrected concentrations (ppb)			Coefficient of variation (%)	
	E1	E2	E3		
terpenes	α -pinene	41.0 ± 4.4	35.5 ± 7.3	44.0 ± 5.4	11
	camphene	11.3 ± 2.4	9.6 ± 3.9	10.4 ± 3.6	8
	beta-pinene	14.1 ± 3.1	14.8 ± 3.7	16.1 ± 3.8	7
	3-carene	12.0 ± 1.3	11.1 ± 2.2	12.0 ± 1.9	4
	d-limonene	16.7 ± 1.8	16.9 ± 2.1	16.6 ± 3.0	1
	beta-phellandrene	4.8 ± 0.6	4.7 ± 1.2	4.9 ± 2.1	2
OVOCs	formaldehyde	472 ± 71	516 ± 56	391 ± 92	14
	acetaldehyde	32.4 ± 6.7	35.3 ± 8.7	30.8 ± 6.8	7
	acetone	27.4 ± 5.3	25.8 ± 4.9	26.3 ± 2.4	3
	propanal	3.2 ± 0.4	2.9 ± 0.6	2.7 ± 1.3	7
	pentanal	10.2 ± 1.4	10.4 ± 3.7	9.8 ± 2.5	3
	hexanal	10.3 ± 2.3	10.7 ± 2.1	9.9 ± 2.6	2
	2.5-dimethylbenzaldehyde	34.7 ± 3.6	37.1 ± 1.3	33.0 ± 7.1	6

The raw and corrected temporal profiles of limonene reported in Figure V- 6 illustrate the fact that natural depletion corrections provide emission data sets that can be used as references to assess the impact of air treatment devices on VOC concentrations without any bias. As a result, considering natural depletion corrections make possible the determination of the effective VOC decay, i.e. solely contributed by the air treatment processing.

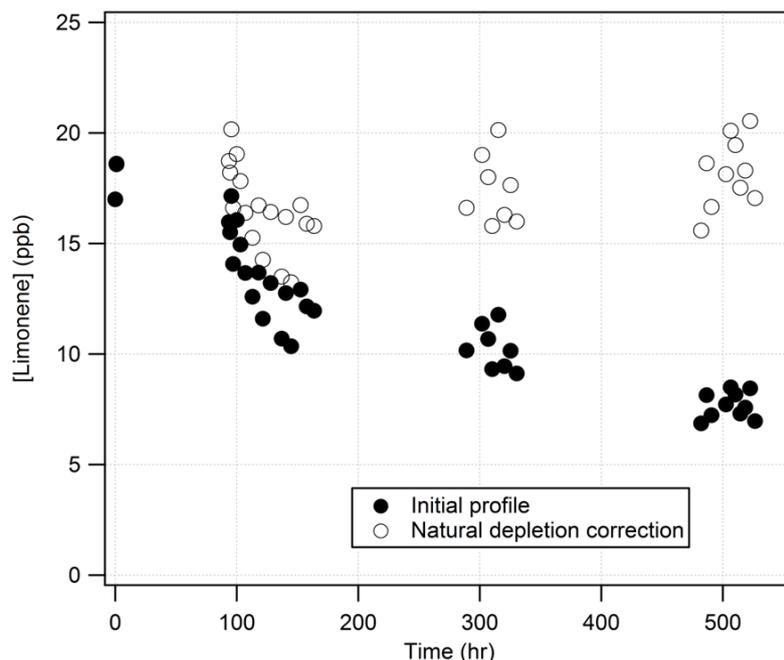


Figure V- 6 : Temporal profile of limonene monitored along E1, E2 and E3 emission phases : full symbols (●) report direct limonene concentration monitored in IRINA experimental room; empty symbols (○) report limonene concentrations after natural depletion rate correction ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1$ °C; $\text{RH} = 50\text{-}60$ %).

3.3.2 Treatment of primary emitted VOCs

In this section, in order to provide clearer discussions, terpene and OVOC removal are separately discussed due to dissimilar removal behaviors.

Primary terpene removal

When compared to emission phases, terpene concentrations are globally decreased in the presence of both air treatment devices. However, highly contrasted behaviors between Device-2 and Device-1 are observed. As a model terpene, the temporal profiles of limonene concentrations are displayed in Figure V- 7. On the negative times scale, corrected limonene concentrations corresponding to the emission phases (E1, E2 and E3) are reported. These emission levels are used as reference concentrations to assess the impact of air treatment on limonene i.e. conversion rate calculation. On the positive time scale, limonene concentration profiles along both treatment phases are reported (TD2 and TD1). The time $t = 0$ hr corresponds to the air treatment startups. Along both treatment phases, VOC concentrations have been monitored for 48 hr.

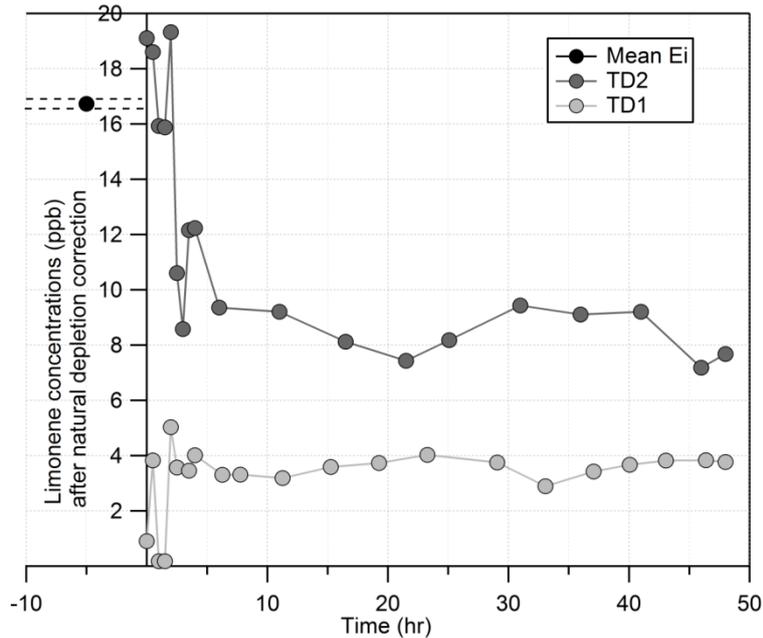


Figure V- 7 : Temporal evolutions of limonene corrected concentrations during emission phases ($t < 0$ hr : E1, E2 and E3) and treatment phases ($t > 0$ hr : TD2 and TD1) ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1$; $\text{RH} = 50\text{-}60$ %).

As Device-2 is turned on (TD2), limonene concentration tends to increase during the first hour of treatment by almost 10 % (Figure V- 7). Since temperature is controlled at 23 ± 1 °C inside the room and no significant emission variations are observed in E1, E2 and E3 phases, the increase in d-limonene concentration at Device-2 start-up cannot be attributed to enhanced emissions from wood-based materials. This emissive behavior is observed for almost all terpenes monitored in the room. Considering that Device-2 involves a sorptive media, the release of terpenes at the device startup could be related to the preliminary adsorption of emitted VOCs on the activated carbon layer. Indeed, as Device-2 is turned on, it has already been exposed to wood-based material emissions for more than 6 days. It can be suggested that emitted VOCs can diffuse inside the air treatment device and adsorb onto the activated carbon layer of the media. At Device-2 startup, weakly bonded VOCs should be drifted by the air flow from the sorptive layer to the irradiated photocatalytic layer and get degraded. However, a significant fraction of preliminarily adsorbed terpenes is simply desorbed and released in the experimental room.

As can be seen in Figure V- 8 desorbed amounts of terpenes from Device-2 at startup vary from one terpene to another. β -pinene is the most contributed terpenes by the transient desorption phenomenon: β -pinene gas phase concentration transiently reaches 1.9 times higher levels. The transient desorption of terpenes from Device-2 impacts indoor air quality.

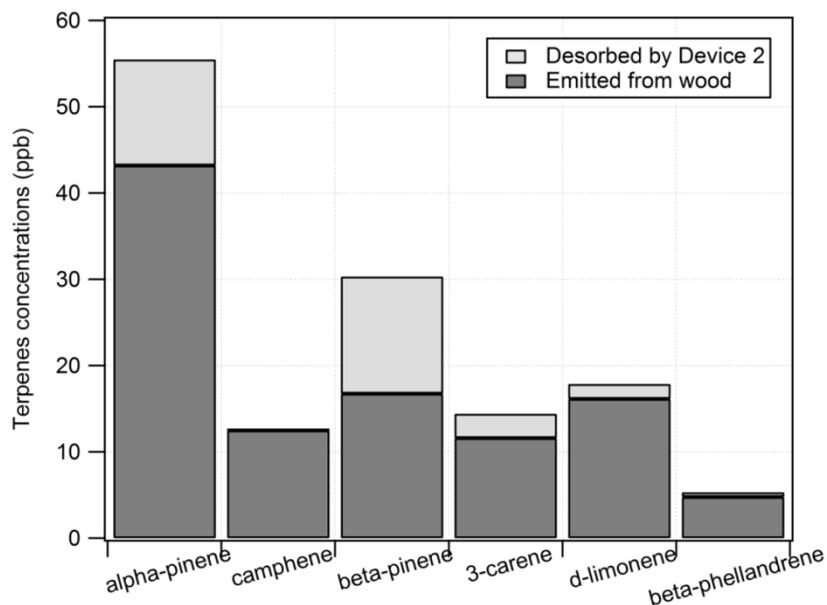


Figure V- 8 : Transient maximum concentrations of terpenes monitored at Device-2 startup. The fraction of terpenes emitted from wood-based materials (dark grey) is separated from the fraction desorbed from Device-2 (light grey) ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1$ °C; $\text{RH} = 50\text{-}60$ %).

Conversion rates determined for both air treatment devices during their steady state regimes are reported for each terpene in Figure V- 9. Beyond 2 hours of operation, Device-2 induces an abatement of the monitored terpenes corresponding to steady conversion percentages ranging from 30 ± 15 for β -pinene to 60 ± 14 % for camphene (Figure V- 9). The case of limonene typically illustrates the behavior of terpene treated by Device-2 (Figure V- 7); limonene concentration decreases and reaches a steady level of 8.5 ± 1 ppb, corresponding to 50 ± 5 % of conversion till 48 hours of treatment (Figure V- 7, TD2). The transient desorption of terpenes from Device-2 at startup suggests a saturation of the sorptive media for the corresponding ambient concentrations. This would mean that the sorptive removal provided by activated carbon layer poorly contributes to terpene abatement beyond 2 hours of treatment. As a consequence, it can be suggested that most of the steady state conversion observed from 2 to 48 hours is photocatalytic.

Unlike Device-2, as Device-1 is turned on, no transient VOC desorption is noticed. The corresponding temporal profile of d-limonene reported on Figure V- 7 (TD1) representatively illustrates the treatment of terpenes by Device-1. Limonene emitted concentration (16.7 ± 0.2 ppb) drops within 30 minutes of treatment and reaches a steady level (3.5 ± 0.3 ppb) corresponding to 81 ± 7 % of continuous photocatalytic conversion along 48 hours of treatment. Device-1 shows similar behavior regarding all monitored terpenes with steady state conversion rates ranging from 71 ± 13 % for alpha-pinene to 85 ± 8 % for camphene (Figure V- 9). The absence of terpene desorption at startup can be related to the absence of any sorptive layer in the media of Device-1, unlike Device-2.

The higher conversion rates of individual terpenes treated by Device-1 highlight the advanced performances of that device; these results are coherent with (i) the higher residence time of VOCs in the photocatalytic media vicinity with Device-1 (0.3 s) compared to Device-2 (0.01 s) and (ii) the

higher amount of TiO₂ photocatalyst available on the fibrous media of Device-1 (6.4 g) compared to Device-2 (2.4 g).

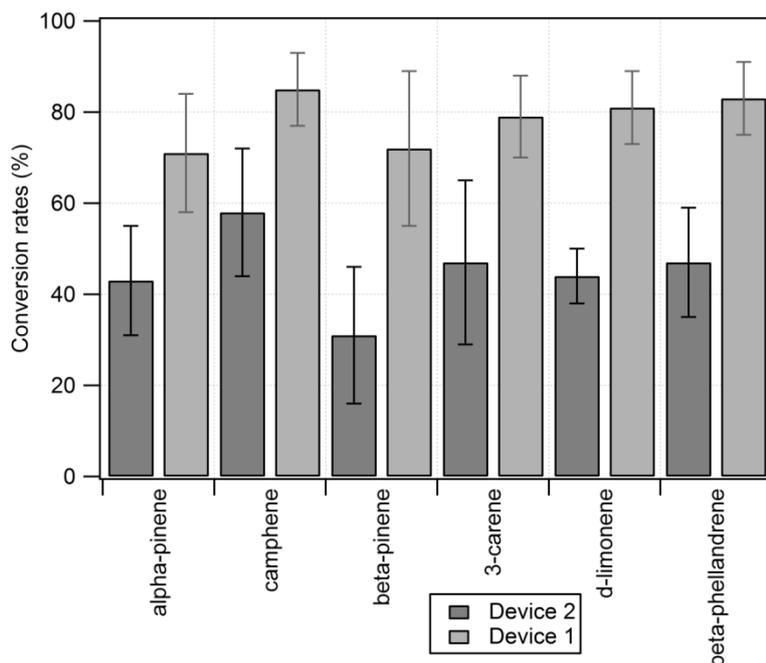


Figure V- 9 : Conversion rates of terpenes in the presence of both devices ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1$ °C; RH = 50-60 %), uncertainties correspond to the standard deviation of conversion rates calculated for each monitored concentration along steady state conversion.

Primary OVOC removal

Oxygenated VOCs, and above all carbonyl VOCs, are compounds of interest in indoor air and photocatalysis because they are at the same time (i) concerning primary pollutants of indoor air and (ii) major secondary pollutants possibly released by photocatalytic air treatments [19-21]. More precisely, carbonyl VOCs generated as side-products by photocatalytic processes mostly contain a number of carbon atoms lower than 4, with high predominance of formaldehyde, acetaldehyde and acetone [19-21]. Interestingly, contrasted behaviors have been observed regarding the treatment of primary high molecular weight carbonyls (chain \geq C5) compared with low molecular weight carbonyls (chain \leq C4) emitted from wood-based materials. As a consequence, results related to pentanal, hexanal and 2,5-dimethylbenzaldehyde are discussed first; second, results related to carbonyls with less than 5 carbon atoms are reported.

Regarding emitted OVOCs containing 5 or more carbon atoms in their structure (pentanal, hexanal and 2,5-dimethylbenzaldehyde) both devices show similar removal trends. Indeed, the overall concentrations of the corresponding VOCs are decreased as both devices are turned on. Then, similarly to terpenes, steady state concentrations are reached making possible the calculation of conversion rates. Pentane concentration profiles are reported in Figure V- 10 and illustrate the

typical behavior of longer carbon chain emitted carbonyls. Nevertheless, conversion rates of pentanal are distinct between Device-2 (51 % beyond 20 hr) and Device-1 (100 % beyond 32 hours). Likewise terpene removal, these results can be interpreted in terms of higher photocatalyst mass and VOC residence time in Device-1.

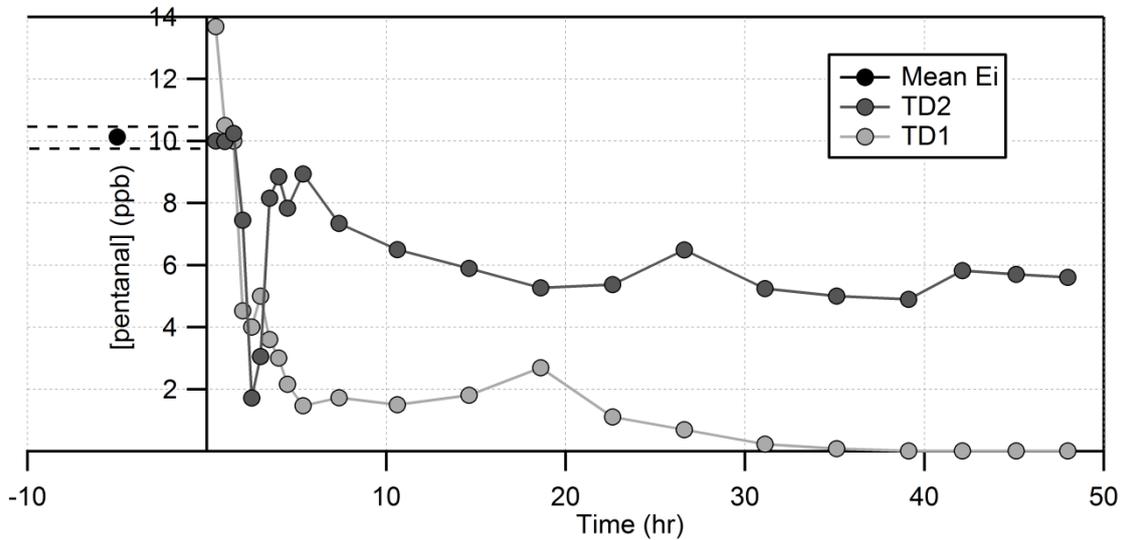


Figure V- 10 : Temporal evolution of pentanal corrected concentrations during emission phases ($t < 0$ hr : E1, E2 and E3) and treatment phases ($t > 0$ hr : TD2 and TD1) ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1$ °C; RH = 50-60 %).

Regarding emitted OVOCs containing from 4 to 1 carbon atoms (formaldehyde, acetaldehyde, acetone, propanal and butanal) air treatment devices provide dissimilar treatments. The contrasted behaviors are typified in Figure V- 11 where propanal concentration profiles are reported in the presence of Device-1 and Device-2. In the presence of Device-2 the concentration profile of propanal decreases as the air treatment is initiated and propanal concentration reaches a minimum. Then, propanal concentration returns to the initial emission level. The same concentration profiles are observed for formaldehyde, acetaldehyde and butanal in the presence of Device-2. As a matter of fact, Device-2 only provides a transient removal of lighter carbonyls, characterized by a transient maximum conversion rate. These values vary from 34 % for acetone to 76 % for formaldehyde. However, no significant conversion of lighter carbonyl is observed beyond 3 hours of treatment. Two complementary hypotheses are proposed to explain this behavior: (i) as evidenced by Debono et al. [22], a possible sequential treatment of VOCs in mixture may occur and VOCs characterized by higher molecular weights and higher affinities for the media surface could be preferentially treated; (ii) the weakly oxidative photocatalytic processing of terpenes and higher molecular weight VOCs chiefly generates lighter carbonyls [21]. Thus, the insignificant conversion of lighter carbonyls by Device-2 is contributed by their disfavored treatment in mixture and their possible generation as secondary pollutants. However, in spite of limited removal performances, no other VOC than those identified along the emission phases are observed.

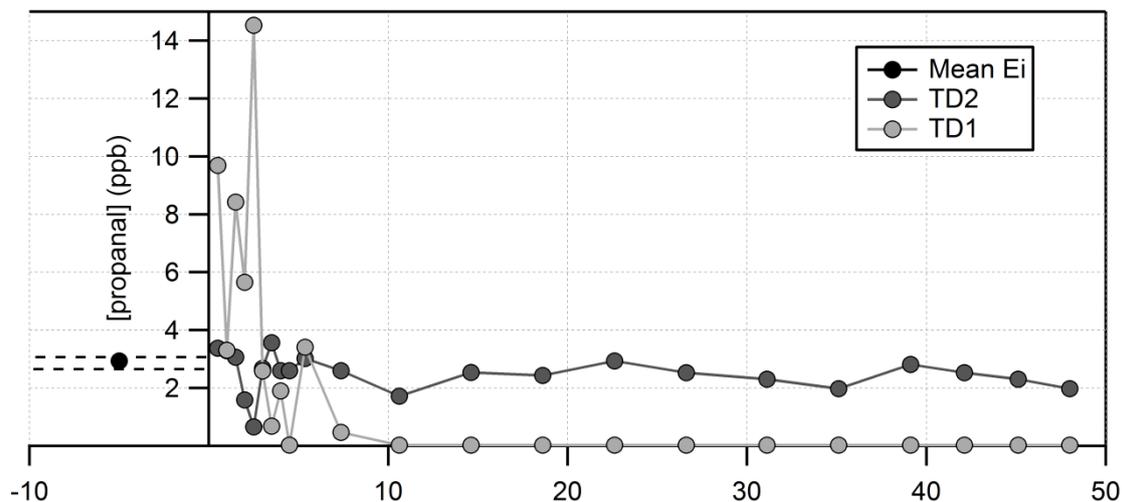


Figure V- 11 : Temporal evolution of propanal corrected concentrations during emission phases ($t < 0$ hr : E1, E2 and E3) and treatment phases ($t > 0$ hr : TD2 and TD1) ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1$ °C; RH = 50-60 %).

The response of Device-1 to wood emitted lighter OVOCs is illustrated by propanal profile reported in Figure V- 11. Noticeably, from 0 to 10 hours of treatment, propanal is massively emitted since Device-1 startup in the experimental room. Maximum propanal concentration reached is 14.5 ppb. This behavior is reported for the 5 lighter OVOCs in the presence of Device-1. Their respective concentration profiles are reported on Figure V- 12. As can be noticed, OVOC concentrations are from far higher than the initially emitted levels. Formaldehyde, acetaldehyde and acetone concentrations are chiefly enhanced, with respective maximum concentrations of 860, 340 and 280 ppb monitored after 2.5 hours of treatment. This improved emission lasts till 4 hours of treatment for butanal and till 40 hours for acetaldehyde. Such a behavior can be attributed to secondary OVOC generation by the photocatalytic processing of higher molecular weight VOCs from wood-based material emissions. Indeed, on that time range, terpenes and higher molecular weight OVOCs are characterized by conversion rates ranging from 60 to 90 %. As a consequence, a partitioning in the treatment of primary emitted VOC occurs. The release of secondary OVOC definitely impacts indoor air quality in the experimental room.

However, it has to be mentioned that secondary emissions of OVOCs by Device-1 is transient, beyond 40 hours of operations, OVOC concentrations get stabilized and significantly lower than the initially emitted levels (Figure V- 12). This result suggests that, during the first hours of operation, Device-1 probably regenerates its photocatalytic media, thereby during the oxidation of initially adsorbed organic matter, it generates secondary OVOCs. Nevertheless, it gains in performances regarding oxidation reaction advancement and the subsequent gaseous by-product formation beyond 40 hours of operation. As a consequence, this behavior questions the relevance of evaluating air treatment devices at startup, and suggests that temporal evolution of performances have to be addressed on a time scale of several days.

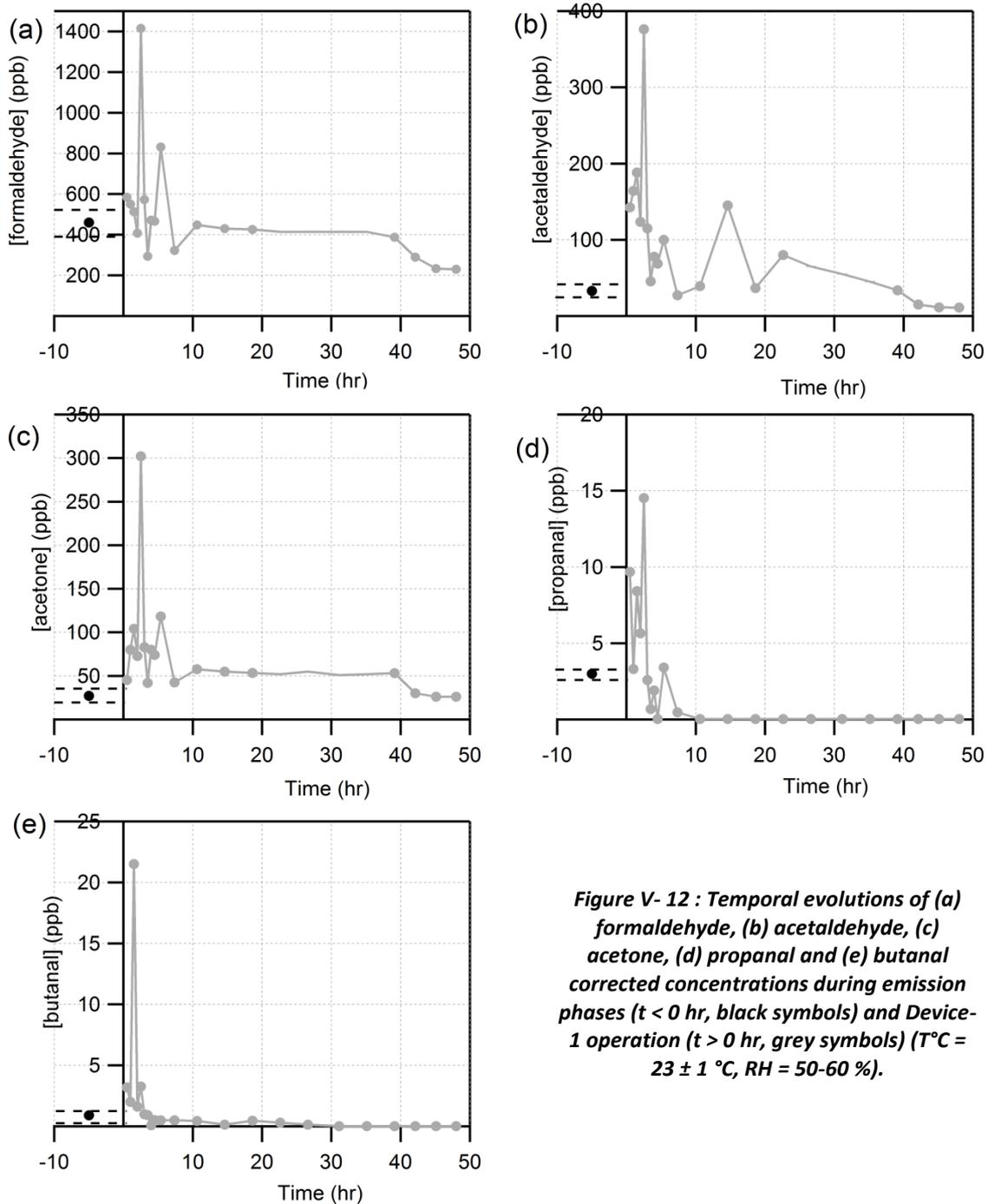


Figure V- 12 : Temporal evolutions of (a) formaldehyde, (b) acetaldehyde, (c) acetone, (d) propanal and (e) butanal corrected concentrations during emission phases ($t < 0$ hr, black symbols) and Device-1 operation ($t > 0$ hr, grey symbols) ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1$ °C, $\text{RH} = 50\text{-}60\%$).

4 Evaluation de la représentativité de la matrice artificielle « bâtiments bois »

La matrice artificielle « bâtiments bois » comprend le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone le toluène, et l' α -pinène. Outre le toluène, l'ensemble des COV de la matrice artificielle a été identifié parmi les COV émis par les matériaux à base de bois placés dans IRINA. Les COV de la matrice artificielle sont d'ailleurs les COV majoritairement émis par les matériaux sélectionnés. Ce point

indique qu'en termes de composition la matrice artificielle est représentative d'un environnement intérieur qui pourrait être rencontré dans une construction à base de bois.

Par rapport aux concentrations en COV mesurées dans IRINA en présence des matériaux bois, les concentrations injectées pour produire la matrice synthétique sont supérieures aux concentrations qui peuvent-être réellement rencontrées, sauf pour le formaldéhyde. Pour ce dernier COV, les concentrations émises par les matériaux bois sont supérieures à celles injectées dans la matrice artificielle. Ce point suggère que les concentrations en COV générées lors des émissions de matériaux bois conduisent à des concentrations en formaldéhyde très importantes, indiquant que les matériaux contreplaqués intégrés à cette expérimentation sont très émissifs. Les résultats mettent en lumière la difficulté de pouvoir reproduire de manière fiable des matrices lors de l'utilisation de matériaux issus de fournisseurs variés.

Tableau V- 3 : Niveaux de COV dans la pièce expérimentale IRINA (i) liés aux émissions de matériaux bois et (ii) produits par l'injection de la matrice artificielle « bâtiments bois »

COV	Expérience	
	Emissions par les matériaux bois (ppb)	Matrice artificielle « bâtiments bois » (ppb)
Formaldéhyde	472 ± 71	133 ± 83
Acétaldéhyde	32,4 ± 6,7	130 ± 50
Acétone	27,4 ± 5,3	150 ± 61
α-pinène	41,4 ± 4,4	83 ± 15

L'étude (i) du traitement des émissions des matériaux à base de bois et (ii) du traitement de la matrice artificielle « bâtiments bois » sont deux études distinctes en termes de caractéristique de source : ponctuelle ou continue. Les paramètres permettant de caractériser les performances des systèmes face à ces deux scénarii sont donc nécessairement différentes: taux de déclins et IP pour les épisodes de pollution transitoires vs. taux de conversion pour les sources continues de pollution. Il n'est donc pas possible d'établir une comparaison directe au niveau des performances de traitement entre les deux cas d'étude.

Néanmoins, les deux études conduisent aux mêmes observations et comparaisons entre les systèmes. L'étude des traitements des émissions par les matériaux bois, comme l'étude de la matrice « bâtiments bois », met en avant des performances supérieures du système-1 à éliminer les COV primaires. La formation transitoire des COVO légers en tant que sous-produits majeurs par le Système-1, mise en évidence lors de l'étude des émissions par les matériaux bois, tend à confirmer l'hypothèse précédemment proposée sur la formation de ces espèces en tant que sous-produits de dégradation lors du traitement de la matrice artificielle « bâtiment bois » par ce même système. L'étude des émissions par les matériaux bois a permis de mettre en avant plusieurs limitations des études réalisées à partir de matrices artificielles, c'est-à-dire impliquant un épisode transitoire de pollution :

- difficulté à mettre en évidence les phénomènes d'adsorption/désorption de COV par les systèmes présentant une fonction d'adsorption,

- difficulté à détecter la formation de sous-produits gazeux, quand ces composés sont inclus dans la composition matricielle.

Néanmoins, les approches « source ponctuelle » et « source continue » présentent des intérêts complémentaires et leur association permet de donner une meilleure représentation de la réalité de la pollution de l'air intérieur qui est constituée par les deux types de phénomènes.

5 Bilan du chapitre V

L'étude des émissions de matériaux à base de bois, reconnue comme une source intérieure importante et continue de COV, peut être réalisée au sein de la pièce IRINA et la dynamique temporelle des COV peut être renseignée sur une période de 3 semaines. Ainsi, il est possible de caractériser les taux d'émission et d'épuisement naturels des COV par les matériaux retenus. La réalisation de cette campagne expérimentale de trois semaines met en évidence la qualité de la pièce IRINA en termes de niveaux de blanc et de stabilité de taux de renouvellement. La qualité du suivi des émissions permet d'utiliser ces émissions comme source de pollution interne dans IRINA et permet donc d'évaluer le comportement des dispositifs de traitement.

Outre la caractérisation des émissions, le protocole expérimental développé permet de déterminer (i) la réémission de COV primaires qui ont été pré-adsorbés par les systèmes de traitement, (ii) les taux de conversion stabilisés des COV émis par chaque système (iii) la formation de COV secondaires produits par les procédés de traitement.

- **Système-1** / Ce dispositif permet un traitement efficace des composés terpéniques ainsi que des COVO dont la chaîne comporte plus de 5 atomes de carbone avec des taux de conversion supérieurs à 70 % et pouvant atteindre 100 % pour certains composés tels que le pentanal. Concernant les COVO légers, i.e. dont la chaîne est inférieure à quatre atomes de carbone, ces composés sont formés en tant que sous-produits gazeux avec des concentrations impactant fortement la qualité de l'air intérieur au sein de la pièce IRINA. Néanmoins la génération de sous-produits est limitée aux 10 premières heures de fonctionnement, un traitement efficace de ces composés est observé avec le Système-1 au-delà de 40 hr de fonctionnement avec des taux de conversion pouvant atteindre 100 % pour les COVO légers tels que le propanal et le butanal. Le dispositif assure, dans ces conditions de fonctionnement stabilisés, l'amélioration de la qualité de l'air intérieur du point de vue des COV.
- **Système -2** / Ce dispositif conduit à un relargage significatif des terpènes et de l'hexanal préalablement adsorbés sur le charbon actif présent dans ce système quand il est éteint. De plus, un traitement plus limité que le Système-1 des composés terpéniques et des COVO est observé avec le Système-2. Le temps de résidence plus important ainsi que la quantité de TiO₂ supérieures dans le Système-1 sont à l'origine de ces différences de performances. Il est à noter que la contribution du procédé d'adsorption intégré au Système 2 n'apporte pas de contribution significative à l'amélioration de la qualité de l'air intérieur.

Le suivi des performances des dispositifs sur une durée de 48 hr face à une source continue de COV remet encore une fois en question la pertinence d'évaluer les systèmes de traitement seulement à l'allumage et suggère que l'évolution temporelle des performances doit nécessairement être renseignée sur une durée de fonctionnement de plusieurs heures, voire plusieurs jours.

La comparaison entre les résultats obtenus pour l'étude de traitement des émissions par les matériaux bois et l'étude de la matrice artificielle « bâtiments bois » permet de mettre en avant la représentativité de la matrice choisie en termes de composition mais aussi de traitement. Néanmoins, cette comparaison permet aussi de souligner des limitations des études en matrices artificielles liées surtout (i) aux niveaux de concentrations générées, (ii) à la mise en évidence de phénomène de sorption d'un système fonctionnant par adsorption et (iii) à la détection de la formation de sous-produit.

Références du chapitre V

- [1] Organization, W.H., *WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants* 2010: WHO.
- [2] Kotzias, D., *Indoor air and human exposure assessment – needs and approaches*. Experimental and Toxicologic Pathology, 2005. **57**, **Supplement 1**: p. 5-7.
- [3] Shin, S.H., et al., *Volatile organic compound concentrations, emission rates, and source apportionment in newly-built apartments at pre-occupancy stage*. Chemosphere, 2012. **89**(5): p. 569-578.
- [4] Missia, D.A., et al., *Indoor exposure from building materials: A field study*. Atmospheric Environment, 2010. **44**(35): p. 4388-4395.
- [5] Marchand, C., et al., *Aldehyde measurements in indoor environments in Strasbourg (France)*. Atmospheric Environment, 2006. **40**(7): p. 1336-1345.
- [6] Knudsen, H.N., et al., *Sensory and chemical characterization of VOC emissions from building products: impact of concentration and air velocity*. Atmospheric Environment, 1999. **33**(8): p. 1217-1230.
- [7] Yu, C., et al., *A review of the emission of VOCs from polymeric materials used in buildings*. Building and Environment, 1998. **33**(6): p. 357-374.
- [8] Campagnolo, D., et al., *VOCs and aldehydes source identification in European office buildings - The OFFICAIR study*. Building and Environment, 2017. **115**: p. 18-24.
- [9] Kelly, T.J., et al., *Emission rates of formaldehyde from materials and consumer products found in California homes*. ENVIRONMENTAL SCIENCE AND TECHNOLOGY-WASHINGTON DC-, 1999. **33**: p. 81-88.
- [10] Salthammer, T., et al. *Emission of monoterpenes from wooden furniture*. in *Proceedings of the seventh International Conference on Indoor Air and climate -Indoor Air '96*. 1996. Nagoya, Japan.
- [11] Salthammer, T., et al. *Release of primary compounds and reaction products from oriented strand board (OSB)*. in *Proceedings of healthy buildings 03*. 20003a. singapore.
- [12] <http://www.cndb.org/> Comité National pour le Développement du Bois.
- [13] *Qualité de l'air et confort dans les bâtiments performants en énergie : l'éclairage de l'OQAI*, Bulletin OQAI n°10, Mars 2017.
- [14] Kirchner, S., et al., *Campagne Nationale Logements : Etat de la Qualité de l'Air dans les Logements Français, Rapport Final de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI)*, 2007.
- [15] RIBOT, B., et al., *RAPPORT FINAL: Mise en place de protocoles de qualification des appareils d'épuration d'air*, 2006.
- [16] AFNOR, *XP B 44-013, Méthode d'essai et d'analyse pour la mesure d'efficacité de systèmes photocatalytiques pour l'élimination des composés organiques volatils (COV) / odeurs dans l'air intérieur en recirculation*. 2009.
- [17] Harb, P., et al., *The 40 m³ Innovative experimental Room for INdoor Air studies (IRINA): Development and validations*. Chemical Engineering Journal, 2016. **306**: p. 568-578.
- [18] Maquin, B., et al., *Mineral fibre provided with microporous or mesoporous coating*, 2003, Google Patents.
- [19] Debono, O., et al., *Gas phase photocatalytic oxidation of decane at ppb levels: Removal kinetics, reaction intermediates and carbon mass balance*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2013. **258**(0): p. 17-29.
- [20] Debono, O., et al., *Toluene photocatalytic oxidation at ppbv levels: Kinetic investigation and carbon balance determination*. Applied Catalysis B: Environmental, 2011. **106**(3-4): p. 600-608.
- [21] Ourrad, H., et al., *Limonene photocatalytic oxidation at ppb levels: Assessment of gas phase reaction intermediates and secondary organic aerosol heterogeneous formation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **168-169**(0): p. 183-194.

- [22] Debono, O., et al., *VOC ternary mixture effect on ppb level photocatalytic oxidation: Removal kinetic, reaction intermediates and mineralization*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017. **218**: p. 359-369.

Liste des figures du chapitre V

Figure V- 1 : Description of the measurement campaigns performed in IRINA ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1^{\circ}\text{C}$; RH=50-60%)..... 193

Figure V- 2 : Temporal evolution of (a) formaldehyde and (b) β -pinene concentrations inside IRINA during E1 emission phase ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1^{\circ}\text{C}$; RH = 50-60 %). The mean concentrations are reported by grey dashed lines, while the black dashed lines reports coefficient of variation limits..... 194

Figure V- 3 : Average concentrations of (a) terpenes and (b) OVOCs monitored during E1, E2, and E3 phases in IRINA experimental room ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1^{\circ}\text{C}$; RH = 50-60 %). Uncertainties correspond to the standard deviations calculated from the respective measurements performed along E1, E2 and E3 phases..... 196

Figure V- 4 : Temporal evolution of (a) $\ln[\alpha\text{-pinene}]$ and (b) $\ln[\text{formaldehyde}]$; inserts report the VOC concentrations (ppb) as a function of time ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1^{\circ}\text{C}$; RH = 50-60 %)...... 198

Figure V- 5 : Natural depletion rates (hr^{-1}) determined over 21 days for terpenes (light grey) and OVOCs (dark grey) ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1^{\circ}\text{C}$; RH = 50-60 %)..... 198

Figure V- 6 : Temporal profile of limonene monitored along E1, E2 and E3 emission phases : full symbols (●) report direct limonene concentration monitored in IRINA experimental room; empty symbols (○) report limonene concentrations after natural depletion rate correction ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1^{\circ}\text{C}$; RH = 50-60 %). 200

Figure V- 7 : Temporal evolutions of limonene corrected concentrations during emission phases ($t < 0$ hr : E1, E2 and E3) and treatment phases ($t > 0$ hr : TD2 and TD1) ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1^{\circ}\text{C}$; RH = 50-60 %).. 201

Figure V- 8 : Transient maximum concentrations of terpenes monitored at Device-2 startup. The fraction of terpenes emitted from wood-based materials (dark grey) is separated from the fraction desorbed from Device-2 (light grey) ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1^{\circ}\text{C}$; RH = 50-60 %). 202

Figure V- 9 : Conversion rates of terpenes in the presence of both devices ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1^{\circ}\text{C}$; RH = 50-60 %), uncertainties correspond to the standard deviation of conversion rates calculated for each monitored concentration along steady state conversion. 203

Figure V- 10 : Temporal evolution of pentanal corrected concentrations during emission phases ($t < 0$ hr : E1, E2 and E3) and treatment phases ($t > 0$ hr : TD2 and TD1) ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1^{\circ}\text{C}$; RH = 50-60 %).. 204

Figure V- 11 : Temporal evolution of propanal corrected concentrations during emission phases ($t < 0$ hr : E1, E2 and E3) and treatment phases ($t > 0$ hr : TD2 and TD1) ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1^{\circ}\text{C}$; RH = 50-60 %). 205

Figure V- 12 : Temporal evolutions of (a) formaldehyde, (b) acetaldehyde, (c) acetone, (d) propanal and (e) butanal corrected concentrations during emission phases ($t < 0$ hr, black symbols) and Device-1 operation ($t > 0$ hr, grey symbols) ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1^{\circ}\text{C}$, RH = 50-60 %). 206

Liste des tableaux du chapitre V

Tableau V- 1 : VOCs identified and quantified along E1 phase, standard deviations and coefficients of variation are determined from 17 measurements over 72 hr ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1$; RH = 50-60 %). 195

Tableau V- 2 : Concentrations of terpenes and OVOCs corrected by natural depletion rate for each emission phase with corresponding coefficients of variation ($T^{\circ}\text{C} = 23 \pm 1$; RH = 50-60 %). 199

Tableau V- 3 : Niveaux de COV dans la pièce expérimentale IRINA (i) liés aux émissions de matériaux bois et (ii) produits par l'injection de la matrice artificielle « bâtiments bois » 207

Conclusion générale

Les COV constituent une des familles de polluants qui contribuent à la dégradation de la QAI. En France, de nombreuses actions gouvernementales visant à réduire leurs niveaux de concentrations ont été menées. L'oxydation photocatalytique des COV est l'un des moyens de traitement envisagé pour améliorer la QAI. L'inconvénient principal de ce procédé réside dans la formation possible d'intermédiaires réactionnels parfois plus problématiques que les COV initialement présents en termes de QAI. Cette technique peut être mise en œuvre seule ou en combinaison avec d'autres technologies de traitement telle que l'adsorption. Du fait de la commercialisation effective des dispositifs de traitement d'air présentant au moins une fonction photocatalytique, la norme XP B 44 013 a été élaborée en 2009 pour caractériser l'efficacité des systèmes photocatalytiques de traitement de l'air intérieur. Néanmoins, les conditions expérimentales proposées par cette norme ne sont pas représentatives des environnements intérieurs en termes de volume d'enceinte test, de matrice de polluants à traiter et de durée de fonctionnement des systèmes. Les questions concernant les performances et l'innocuité des systèmes mis en œuvre dans une pièce de volume réel face à des matrices gazeuses complexes restaient donc ouvertes. Ainsi, deux systèmes commerciaux de traitement d'air ont été sélectionnés et sont étudiés face à cinq matrices gazeuses spécifiques avec pour objectif d'étudier leurs performances et leurs innocuités dans des conditions réalistes de mise en œuvre.

Ce travail de thèse a débuté par le développement et la validation et la mise en œuvre de la pièce expérimentale IRINA qui offre un volume de 40 m³. Cette pièce permet de contrôler la température, de suivre l'humidité relative et est caractérisée par un taux de renouvellement d'air moyen de $0,30 \pm 0,1 \text{ hr}^{-1}$. La pièce IRINA est expérimentalement validée sur les points suivants :

- (i) les concentrations en COV injectés sont homogènes au sein de la pièce,
- (ii) le taux de renouvellement de la pièce est contrôlable et stable sur une période de 3 ans,
- (iii) les niveaux de blancs des espèces gazeuses et particulaires sont compatibles avec des études portant sur la qualité de l'air intérieur,
- (iv) les phénomènes de perte aux parois sont limités pour une large variété de COV étudiés,
- (v) le taux de déclin naturel d'un COV est principalement contribué par le taux de renouvellement d'air de la pièce,
- (vi) la concentration initiale en COV ainsi que l'humidité relative ne présentent pas d'impact significatif sur le taux de déclin naturel.

Ainsi, la pièce IRINA est opérationnelle, il a donc été possible d'étudier les performances des systèmes choisis. Néanmoins, la conception d'IRINA peut présenter certaines limitations sur les études des dispositifs de traitement. Ces limitations sont :

- (i) la difficulté de renseigner la minéralisation des COV oxydés lorsque leurs concentrations initiales sont de l'ordre de la centaine de 100 ppb en raison de la concentration de 400 ppm en CO₂ présente dans la pièce et des faibles niveaux de CO₂ produits par les réactions étudiées,
- (ii) l'impossibilité de varier le taux de renouvellement de la pièce. En effet un taux de renouvellement variable permettrait de reproduire au sein de la pièce IRINA des scénarii plus diversifiés correspondant à différents environnements intérieurs. Ce point technique est en cours d'étude au sein du laboratoire et devrait pouvoir être surmonté à court terme.

Après validation de la pièce, les travaux de thèse ont concerné la caractérisation des performances des systèmes choisis au sein d'IRINA. Cette caractérisation comporte trois approches distinctes :

1. **Etude des performances de traitement face aux injections de matrices synthétiques spécifiques de plusieurs environnements intérieurs** : (1) air intérieur « standard », (2) air intérieur « zone urbaine », (3) air intérieur « air hospitalier », (4) air intérieur « bâtiment bois » et (5) air intérieur « produits ménagers ». Dans un premier temps, Les taux de déclins naturels ainsi que les taux de déclins en présence des systèmes de traitement ont été déterminés pour l'ensemble des COV présents dans chacune des matrices. Dans un second temps, La formation d'intermédiaires réactionnels gazeux et particulaires a été renseignée pour le traitement de chacune des matrices par les deux dispositifs. Cette première étude a permis de :

- (i) proposer un nouveau paramètre intégrant le débit de fonctionnement et permettant une comparaison fiable des systèmes de traitement : l'indice de performance (IP),
- (ii) démontrer l'intérêt de travailler dans une pièce de volume réaliste pour améliorer notamment le contraste et la qualité des essais de performances des dispositifs de traitement,
- (iii) mettre en évidence l'influence directe de la composition de la matrice gazeuse sur les performances de traitement des dispositifs
- (iv) mettre en évidence l'influence directe de la conception des systèmes, (dimensionnement, nature et structure des médias) sur le traitement des COV.

2. **Etude des performances des dispositifs face à un évènement réaliste et ponctuel de pollution** : l'activité de ménage. Les émissions de COV à partir d'un produit d'entretien ainsi que les traitements de ses émissions par chacun des deux systèmes ont été caractérisés. Les contributions respectives des différents processus physico-chimiques d'élimination impliqués : (i) adsorption sur le média, (ii) photolyse directe par UVC, (iii) ozonolyse indirecte suite à la génération d'ozone par l'irradiation UVC et (iv) photocatalyse ont été déterminées, et la formation de sous-produits a été renseignée sur 10 hr de mise en œuvre. Cette deuxième approche a permis de :

- (i) mettre en évidence un impact de la durée de fonctionnement des systèmes sur leurs performances de traitement,
- (ii) mettre en avant la représentativité de la matrice synthétique « produits ménagers » en termes de composition matricielle et de caractérisation des systèmes.

3. **Etude des performances des dispositifs face à une pollution continue** : émission par des matériaux de construction à base de bois. La dynamique d'émission des COV par les matériaux bois, plus précisément les coefficients d'épuisement naturel de chacun des COV émis, a été renseignée. Les performances de traitement des deux systèmes en termes d'élimination des COV primaires et formation d'espèces secondaires ont été évaluées. Cette dernière étude a permis de :

- (i) renseigner les performances des deux systèmes sur des durées de 48 hr de fonctionnement continu,

- (ii) mettre en évidence la possibilité de réémission de COV primaires préalablement adsorbés par les systèmes de traitement, en particulier lorsque ces systèmes sont équipés d'un matériau dédié au traitement par adsorption. Ce phénomène ne peut pas être détecté lorsque les systèmes sont placés pour traiter des évènements de pollution transitoires.
- (iii) mettre en évidence la représentativité de la matrice synthétique bâtiment bois en termes de composition matricielle et de caractérisation des systèmes.

Cette approche pourrait être approfondie en étudiant l'influence des paramètres environnementaux que sont la température et l'humidité relative sur les émissions des matériaux bois ainsi que la déplétion naturelle des COV émis.

Les résultats obtenus dans cette thèse en termes de formation de sous-produits gazeux, notamment formaldéhyde, acétaldéhyde et acétone, sont en cohérence avec ce qui a été démontré dans les études précédentes [1]. Cependant, la formation de sous-produits particulaire (AOS) à partir de système de traitement photocatalytique a été mise en évidence pour la première fois dans notre étude.

Sur la base des résultats obtenus à travers les trois approches complémentaires, des recommandations permettant de faire évoluer de manière positive la norme XP B 44 013 peuvent-être formulées :

- (i) Réaliser les essais au sein d'une enceinte dont le volume est compatible avec le débit effectif de traitement du système testé, typiquement des rapports entre débit de traitement et volume de l'enceinte de 0,5 à 5 h⁻¹ seraient à respecter.
- (ii) Privilégier la détermination des indices de performances à celle des CADR afin de permettre des comparaisons fiables entre des systèmes fonctionnant avec des débits effectifs différents et testés au sein d'une même enceinte.
- (iii) Intégrer dans la composition de la matrice gazeuse à la fois des COV de référence, idéalement le toluène, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, afin de permettre des comparaisons entre différents types de matrice, mais aussi nécessairement des COV spécifiques de l'atmosphère dans laquelle le dispositif testé sera principalement mis en œuvre afin de prendre en compte la spécificité de l'atmosphère traitée, celle-ci influençant directement les performances des dispositifs.
- (iv) Associer la caractérisation des sous-produits particuliers au cours du traitement photocatalytique d'une matrice comportant des monoterpènes.
- (v) Evaluer les performances des dispositifs sur des échelles de temps plus importantes, telles que plusieurs heures ou jours, en combinant des évènements de pollution transitoires avec une pollution continue.

A l'issue de ce travail de thèse, deux perspectives peuvent-être envisagés : d'une part des perspectives applicatives, d'autre part, des perspectives scientifiques.

Perspectives applicatives :

- (i) Etudier les performances des systèmes de traitement lorsque les matrices synthétiques sont générées en continue.
- (ii) Evaluer l'impact de l'humidité sur le traitement photocatalytique.

- (iii) Etudier les phénomènes spécifiques de vieillissement et de désactivation des médias à long terme.

Perspectives scientifiques :

Evaluer les performances des dispositifs photocatalytiques en environnement réels pour le traitement:

- (i) des espèces hautement halogénées, tels que l'halothane, en milieu hospitalier ;
- (ii) des espèces « siloxanes » émises par les matériaux neufs tel que les peintures siloxanes ;
- (iii) en présence des polluants autres que les COV afin évaluer l'impact de la photocatalyse sur la contamination biologique des bâtiments à titre d'exemple.

- [1] Costarramone, N., et al., *Efficiency and harmfulness of air-purifying photocatalytic commercial devices: From standardized chamber tests to nanoparticles release*. Catalysis Today, 2015. **252**: p. 35-40.

Conclusion générale

Les COV constituent une des familles de polluants qui contribuent à la dégradation de la QAI. En France, de nombreuses actions gouvernementales visant à réduire leurs niveaux de concentrations ont été menées. L'oxydation photocatalytique des COV est l'un des moyens de traitement envisagé pour améliorer la QAI. L'inconvénient principal de ce procédé réside dans la formation possible d'intermédiaires réactionnels parfois plus problématiques que les COV initialement présents en termes de QAI. Cette technique peut être mise en œuvre seule ou en combinaison avec d'autres technologies de traitement telle que l'adsorption. Du fait de la commercialisation effective des dispositifs de traitement d'air présentant au moins une fonction photocatalytique, la norme XP B 44 013 a été élaborée en 2009 pour caractériser l'efficacité des systèmes photocatalytiques de traitement de l'air intérieur. Néanmoins, les conditions expérimentales proposées par cette norme ne sont pas représentatives des environnements intérieurs en termes de volume d'enceinte test, de matrice de polluants à traiter et de durée de fonctionnement des systèmes. Les questions concernant les performances et l'innocuité des systèmes mis en œuvre dans une pièce de volume réel face à des matrices gazeuses complexes restaient donc ouvertes. Ainsi, deux systèmes commerciaux de traitement d'air ont été sélectionnés et sont étudiés face à cinq matrices gazeuses spécifiques avec pour objectif d'étudier leurs performances et leurs innocuités dans des conditions réalistes de mise en œuvre.

Ce travail de thèse a débuté par le développement et la validation et la mise en œuvre de la pièce expérimentale IRINA qui offre un volume de 40 m³. Cette pièce permet de contrôler la température, de suivre l'humidité relative et est caractérisée par un taux de renouvellement d'air moyen de $0,30 \pm 0,1 \text{ hr}^{-1}$. La pièce IRINA est expérimentalement validée sur les points suivants :

- (i) les concentrations en COV injectés sont homogènes au sein de la pièce,
- (ii) le taux de renouvellement de la pièce est contrôlable et stable sur une période de 3 ans,
- (iii) les niveaux de blancs des espèces gazeuses et particulaires sont compatibles avec des études portant sur la qualité de l'air intérieur,
- (iv) les phénomènes de perte aux parois sont limités pour une large variété de COV étudiés,
- (v) le taux de déclin naturel d'un COV est principalement contribué par le taux de renouvellement d'air de la pièce,
- (vi) la concentration initiale en COV ainsi que l'humidité relative ne présentent pas d'impact significatif sur le taux de déclin naturel.

Ainsi, la pièce IRINA est opérationnelle, il a donc été possible d'étudier les performances des systèmes choisis. Néanmoins, la conception d'IRINA peut présenter certaines limitations sur les études des dispositifs de traitement. Ces limitations sont :

- (i) la difficulté de renseigner la minéralisation des COV oxydés lorsque leurs concentrations initiales sont de l'ordre de la centaine de 100 ppb en raison de la concentration de 400 ppm en CO₂ présente dans la pièce et des faibles niveaux de CO₂ produits par les réactions étudiées,
- (ii) l'impossibilité de varier le taux de renouvellement de la pièce. En effet un taux de renouvellement variable permettrait de reproduire au sein de la pièce IRINA des scénarii plus diversifiés correspondant à différents environnements intérieurs. Ce point technique est en cours d'étude au sein du laboratoire et devrait pouvoir être surmonté à court terme.

Après validation de la pièce, les travaux de thèse ont concerné la caractérisation des performances des systèmes choisis au sein d'IRINA. Cette caractérisation comporte trois approches distinctes :

1. **Etude des performances de traitement face aux injections de matrices synthétiques spécifiques de plusieurs environnements intérieurs** : (1) air intérieur « standard », (2) air intérieur « zone urbaine », (3) air intérieur « air hospitalier », (4) air intérieur « bâtiment bois » et (5) air intérieur « produits ménagers ». Dans un premier temps, Les taux de déclins naturels ainsi que les taux de déclins en présence des systèmes de traitement ont été déterminés pour l'ensemble des COV présents dans chacune des matrices. Dans un second temps, La formation d'intermédiaires réactionnels gazeux et particulaires a été renseignée pour le traitement de chacune des matrices par les deux dispositifs. Cette première étude a permis de :

- (i) proposer un nouveau paramètre intégrant le débit de fonctionnement et permettant une comparaison fiable des systèmes de traitement : l'indice de performance (IP),
- (ii) démontrer l'intérêt de travailler dans une pièce de volume réaliste pour améliorer notamment le contraste et la qualité des essais de performances des dispositifs de traitement,
- (iii) mettre en évidence l'influence directe de la composition de la matrice gazeuse sur les performances de traitement des dispositifs
- (iv) mettre en évidence l'influence directe de la conception des systèmes, (dimensionnement, nature et structure des médias) sur le traitement des COV.

2. **Etude des performances des dispositifs face à un évènement réaliste et ponctuel de pollution** : l'activité de ménage. Les émissions de COV à partir d'un produit d'entretien ainsi que les traitements de ses émissions par chacun des deux systèmes ont été caractérisés. Les contributions respectives des différents processus physico-chimiques d'élimination impliqués : (i) adsorption sur le média, (ii) photolyse directe par UVC, (iii) ozonolyse indirecte suite à la génération d'ozone par l'irradiation UVC et (iv) photocatalyse ont été déterminées, et la formation de sous-produits a été renseignée sur 10 hr de mise en œuvre. Cette deuxième approche a permis de :

- (i) mettre en évidence un impact de la durée de fonctionnement des systèmes sur leurs performances de traitement,
- (ii) mettre en avant la représentativité de la matrice synthétique « produits ménagers » en termes de composition matricielle et de caractérisation des systèmes.

3. **Etude des performances des dispositifs face à une pollution continue** : émission par des matériaux de construction à base de bois. La dynamique d'émission des COV par les matériaux bois, plus précisément les coefficients d'épuisement naturel de chacun des COV émis, a été renseignée. Les performances de traitement des deux systèmes en termes d'élimination des COV primaires et formation d'espèces secondaires ont été évaluées. Cette dernière étude a permis de :

- (i) renseigner les performances des deux systèmes sur des durées de 48 hr de fonctionnement continu,

- (ii) mettre en évidence la possibilité de réémission de COV primaires préalablement adsorbés par les systèmes de traitement, en particulier lorsque ces systèmes sont équipés d'un matériau dédié au traitement par adsorption. Ce phénomène ne peut pas être détecté lorsque les systèmes sont placés pour traiter des événements de pollution transitoires.
- (iii) mettre en évidence la représentativité de la matrice synthétique bâtiment bois en termes de composition matricielle et de caractérisation des systèmes.

Cette approche pourrait être approfondie en étudiant l'influence des paramètres environnementaux que sont la température et l'humidité relative sur les émissions des matériaux bois ainsi que la déplétion naturelle des COV émis.

Sur la base des résultats obtenus à travers les trois approches complémentaires, des recommandations permettant de faire évoluer de manière positive la norme XP B 44 013 peuvent-être formulées :

- (i) Réaliser les essais au sein d'une enceinte dont le volume est compatible avec le débit effectif de traitement du système testé, typiquement des rapports entre débit de traitement et volume de l'enceinte de 0,5 à 5 h⁻¹ seraient à respecter.
- (ii) Privilégier la détermination des indices de performances à celle des CADR afin de permettre des comparaisons fiables entre des systèmes fonctionnant avec des débits effectifs différents et testés au sein d'une même enceinte.
- (iii) Intégrer dans la composition de la matrice gazeuse à la fois des COV de référence, idéalement le toluène, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, afin de permettre des comparaisons entre différents types de matrice, mais aussi nécessairement des COV spécifiques de l'atmosphère dans laquelle le dispositif testé sera principalement mis en œuvre afin de prendre en compte la spécificité de l'atmosphère traitée, celle-ci influençant directement les performances des dispositifs.
- (iv) Associer la caractérisation des sous-produits particuliers au cours du traitement photocatalytique d'une matrice comportant des monoterpènes.
- (v) Evaluer les performances des dispositifs sur des échelles de temps plus importantes, telles que plusieurs heures ou jours, en combinant des événements de pollution transitoires avec une pollution continue.

A l'issue de ce travail de thèse, deux perspectives peuvent-être envisagés : d'une part des perspectives applicatives, d'autre part, des perspectives scientifiques.

Perspectives applicatives :

- (i) Etudier les performances des systèmes de traitement lorsque les matrices synthétiques sont générées en continue.
- (ii) Evaluer l'impact de l'humidité sur le traitement photocatalytique.
- (iii) Etudier les phénomènes spécifiques de vieillissement et de désactivation des médias à long terme.

Perspectives scientifiques :

Evaluer les performances des dispositifs photocatalytiques en environnement réels pour le traitement:

- (i) des espèces hautement halogénées, tels que l'halothane, en milieu hospitalier ;
- (ii) des espèces « siloxanes » émises par les matériaux neufs tel que les peintures siloxanes ;
- (iii) en présence des polluants autres que les COV afin évaluer l'impact de la photocatalyse sur la contamination biologique des bâtiments à titre d'exemple.