

Stage de fin de Licence

Evaluation d'épurateurs d'air photocatalytiques à travers le Projet Safe PHOTOCAT



GIBAUD Robin

Stage effectué du 13/04 au 19/06 2015 à
Nobatek, 67 rue de Mirambeau, 64600 Anglet
sous la direction scientifique de M.Christophe Cantau



"Le présent rapport constitue un exercice pédagogique qui ne peut en aucun cas engager la responsabilité de l'Entreprise ou du Laboratoire d'accueil"

Remerciements

Tout d'abord je remercie Nobatek et l'Iprem pour m'avoir permis de réaliser ce stage de 10 semaines au sein des locaux de Nobatek à Anglet.

Ensuite je remercie Christophe Cantau de m'avoir encadré tout au long de mon stage et de m'avoir permis de découvrir le monde de l'ingénierie et de l'entreprise.

Je remercie également Nathalie Costarramone pour sa gentillesse, et pour l'aide qu'elle m'a apporté sur le projet.

Je remercie aussi tous les employés de Nobatek pour m'avoir intégré au sein de leur entreprise et je remercie particulièrement Benjamin Reau et Alexandre Gross pour m'avoir consacré un peu de leur temps.

Enfin je remercie aussi Thierry Pigot sans qui ce stage n'aurait surement pas eut lieu.

Sommaire

Remerciements.....	2
Introduction.....	4
1- Présentation de l'entreprise	5
1.1 Nobatek, ses partenaires et ses distinctions	5
1.2 Ses activités et son organisation	6
1.3 Présentation du lieu du stage et du pôle	7
2- Les COV et aldéhydes, la photocatalyse et les photocatalyseurs	9
2.1 Qu'est-ce qu'un COV ?.....	9
2.2 Qu'est-ce que la photocatalyse?	10
2.3 TiO ₂ , un photocatalyseur très utilisé	11
2.4 Fonctionnement d'un purificateur d'air qui utilise la photocatalyse	12
2.5 Conclusion	13
3- Etude en plateforme d'un purificateur d'air	14
3.1 Etude du taux de renouvellement de la pièce	14
3.2 Différents modes de prélèvement d'air	19
3.2.1 Echantillonnage des aldéhydes et cétones avec les cartouches DNPH.....	19
3.2.2 Echantillonnage des COV avec les cartouches Tenax.....	20
3.2.3 Echantillonnage des COV avec les fibres SPME	20
3.3 Analyse des échantillons d'air prélevés	21
3.3.1 Analyse des cartouches DNPH.....	21
3.3.2 Analyse des cartouches Tenax.....	23
3.4 Interprétation des résultats d'analyse	24
Conclusions.....	27
Conclusion de l'étude	27
Conclusion personnelle	27
Bibliographie	28
Résumé	29

Introduction

Afin de réaliser mon stage j'ai été accueilli par Christophe Cantau, Ingénieur Docteur - Chef de projets, au sein du pôle Technologies de la construction, dans l'entreprise où il travaille à savoir Nobatek.

L'entreprise compte 56 employés et est implantée sur deux sites : Anglet et Talence. Elle se répartit en trois pôles majeurs:

- Innovations pour l'architecture et l'urbanisme durables dirigé par Frédéric BETBEDER
- Technologies de la construction dirigé par Nicolas SALMON
- Efficacité énergétique et environnementale dirigé par Jérôme LOPEZ

Christophe Cantau concentre son travail sur la réalisation de projets et j'ai travaillé sur l'un d'eux, commun entre Nobatek et l'Iprem, appelé projet Safe PHOTOCAT.

La question principale soulevée par ce projet est la suivante : Les purificateurs d'air photocatalytiques vendus dans le commerce jouent-ils bien leur rôle d'assainissement ?

SafePhotocat a donc pour but d'évaluer des dispositifs commerciaux, utilisant la photocatalyse comme moyen de traitement de l'air, afin de ne garantir sur le marché que des appareils ayant fait leurs preuves et sans risques pour le consommateur. Afin d'avoir une étude poussée de ces dispositifs, les systèmes ont été étudiés dans des conditions maîtrisées en laboratoire et en condition réelles.

Les résultats escomptés de cette étude sont de trois ordres:

- Validation ou adaptation des protocoles de tests en enceinte expérimentale.
- Analyse de la production de nanoparticules en fonction du vieillissement du système et de ses conditions d'utilisation.
- Prospection des perspectives d'application de nouveaux matériaux photocatalytiques en cours de développement.

Mon travail a donc contribué à l'évolution de ce projet et il s'est situé dans l'évaluation en condition réels. J'ai eu le privilège de faire les premières études pour la mise en route de la nouvelle plateforme d'essais de NOBATEK. Aucune analyse n'avait été réalisée avant que j'arrive et cela m'a beaucoup motivé pour mon stage car j'ai eu la sensation d'être vraiment utile pour la société.

La première partie de mon rapport va nous permettre d'en savoir un peu plus sur cette jeune entreprise nommée NOBATEK. Dans les parties suivantes je vais exposer le travail principal que j'ai réalisé durant ces neuf semaines. En premier lieu je vais présenter les Composés Organiques Volatiles (COV) et nous allons voir comment fonctionne la photocatalyse pour supprimer ces derniers et certains aldéhydes. Enfin, je vais exposer mon étude préliminaire sur la plateforme d'essai et je vais présenter une étude complète d'un appareil d'épuration d'air utilisant la PCO (Photo Catalytic Oxydation).

1- Présentation de l'entreprise

1.1 Nobatek, ses partenaires et ses distinctions

Nobatek est une association relativement jeune. En effet, elle vient de fêter ses dix ans l'année dernière en 2014. Ce n'est pas une société mais bien une association fiscalisée qui est née en 2004. On peut définir cette association comme un centre technologique privé qui développe des activités de recherche appliquée et des prestations de service dans une optique de développement durable. Pour mener à bien les projets auxquels elle répond au sein de la construction et de l'aménagement durable, NOBATEK se doit d'avoir une équipe aux compétences multiples. En effet, son effectif est composé de 25% de docteurs, 15% de techniciens, 40% d'ingénieurs, 10% d'architectes et 10% de doctorants.

Afin de grandir durant ces 11 années et passer d'un groupe de 3 personnes en 2004 à 56 personnes en mars 2015, Nobatek a su s'entourer de bons partenaires tel que Tecnalia (réseau de laboratoires de recherche situé en Espagne avec un effectif de plus de 1200 personnes), avec qui il entretient des relations très proches, mais a aussi su se faire soutenir par

différents acteurs qui sont :

- Investissements d'avenir de l'état
- La région Aquitaine
- L'Europe
- L'agglomération Côte Basque-Adour
- Le conseil général des Pyrénées atlantique



Preuve de sa réussite, Nobatek s'est vu labéliser centre de ressources technologiques par le ministère de l'enseignement et de la recherche en 2007.



Enfin, récemment, Nobatek est devenu l'initiateur et l'opérateur de l'institut pour la transition énergétique INEF⁴ (Innovation et Excellence Facteur 4) qui permet de soutenir la lutte contre le changement climatique et qui est donc une source de projet en plus pour l'entreprise



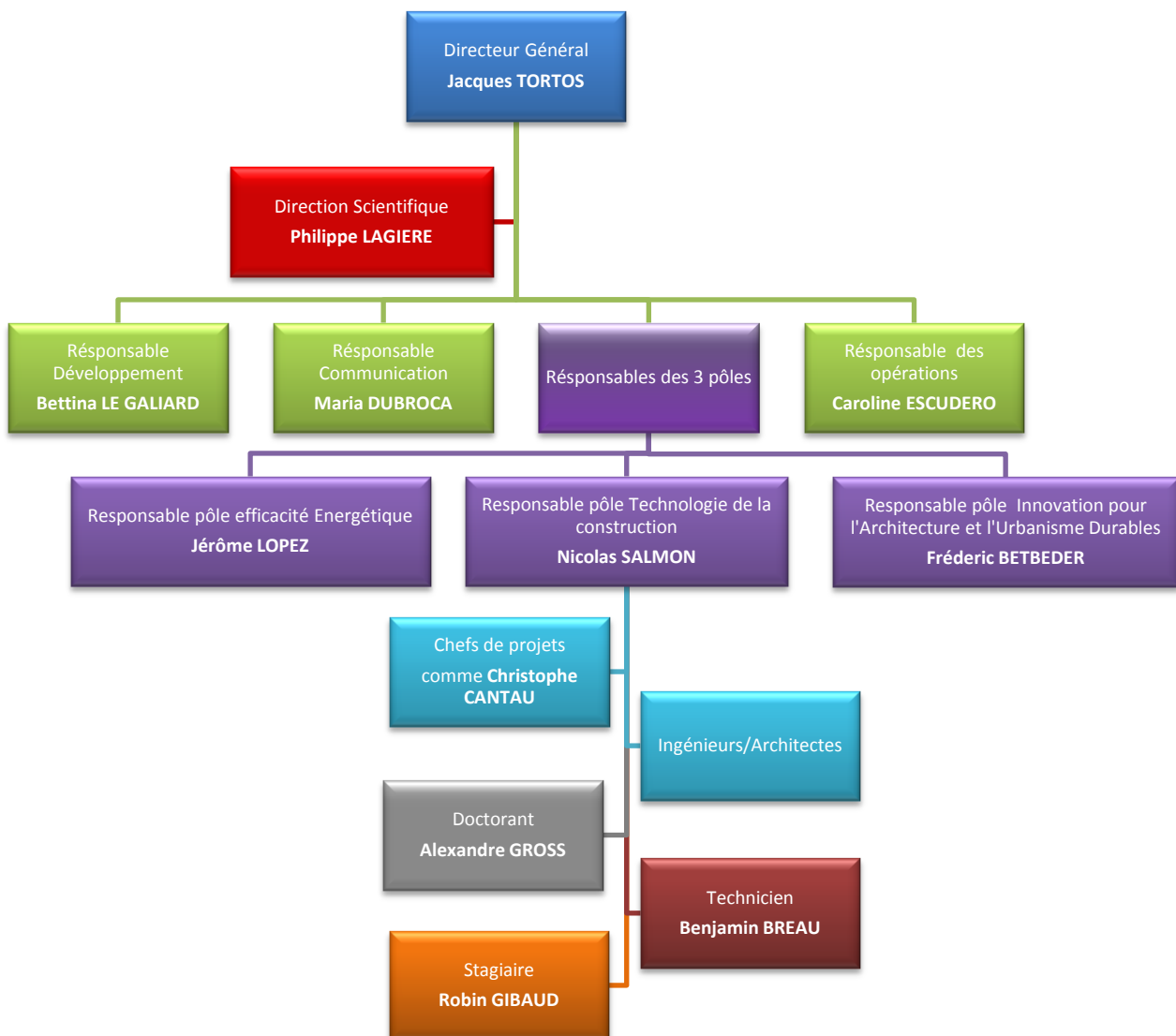
1.2 Ses activités et son organisation

Nobatek assure sa pérennité grâce à différents types de projets:

- des projets de recherche précompétitifs amont qui sont des projets à risques favorisant l'attraction de connaissances nouvelles et innovantes.
- des projets de recherche précompétitif aval qui sont des projets de recherche en partenariat entre organisme de recherche et entreprises avec risques et profits à se partager.
- des projets concurrentiels de recherche appliquée qui sont souvent acquis lors d'appels d'offre émanant par exemple de l'union européenne.
- des interventions sur le marché qui sont des activités contractuelles entre Nobatek et des entreprises afin de présenter de nouveaux outils ou des méthodes novatrices.
- des demandes qui émanent de collectivités et qui peuvent se présenter sous la forme de diffusion de savoir-faire à travers d'événements ou de débats, ou de missions plus générales pouvant aller jusqu'à la création d'entreprise.

Ces projets sont traités par les chefs de projet des différents pôles présentés en introduction dirigés par les responsables des pôles. Ainsi, l'entreprise s'organise de la manière suivante:

Organiqramme simplifié de Nobatek



1.3 Présentation du lieu du stage et du pôle

L'activité principale de la société se concentre donc dans les trois pôles. Le pôle Efficacité énergétique se situe exclusivement à Talence tandis que les deux autres pôles dont celui au sein duquel j'ai évolué se situent à Anglet, à 600 mètres de l'université de Montauray.

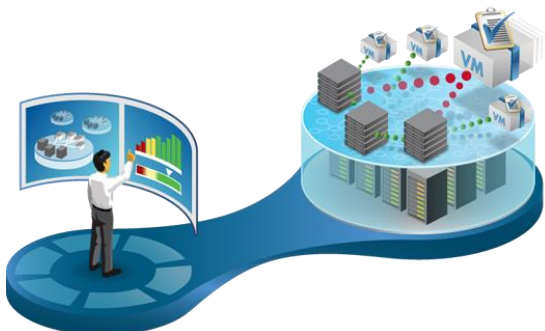


Les locaux de cette entreprise ont été inaugurés en 2009. Le bâtiment a été pensé dans un esprit d'éco conception et de développement durable en accord avec l'esprit de NOBATEK.



C'est donc dans ce bâtiment que j'ai travaillé au sein du pôle technologie de la construction qui se divise en quatre centres d'intérêts différents :

- Le monitoring



Le monitoring constitue tout ce qui est effectué et développé au niveau des mesures de divers paramètres au sein des bâtiments permettant une meilleure gestion de l'énergie.

- Les matériaux



La partie matériaux développe et contrôle de nouveaux matériaux, par exemple issues du recyclage de déchets permettant une meilleure isolation thermique et/ou phonique.

- L'analyse du cycle de vie



La partie analyse du cycle de vie constitue l'étude du cycle de vie de produits avec pour objectif de déterminer l'impact environnemental de celui-ci de l'extraction de la matière première jusqu'à la destruction du produit final.

- La qualité de l'air intérieur



Enfin, la partie qualité de l'air intérieur permet de contrôler les constituants de l'air au sein des bâtiments, aussi bien au niveau des odeurs et inconvénients qu'au niveau de la santé, et travail sur des moyens à mettre en œuvre pour régler ces problèmes.

C'est donc dans cette dernière partie du pôle que s'est portée la plus grande partie de mon travail.

2- Les COV et aldéhydes, la photocatalyse et les photocatalyseurs

La première part de travail que j'ai effectué lors de mon arrivée a consisté à m'informer sur le contenu du projet SafePhotocat. J'ai donc dû, à la manière d'un doctorant mais dans des proportions moindres, faire des recherches afin de m'informer sur l'univers du projet. J'expose donc dans cette première partie une synthèse de mes recherches afin de mieux comprendre la suite de mon rapport.

2.1 Qu'est-ce qu'un COV ?

Un composé organique volatil (COV) est, par définition, constitué de carbone, d'hydrogène et d'hétéroatomes (azote, oxygène, chlore, soufre...). On trouve ainsi dans cette classification l'ensemble des solvants, diluants, dégraissants, conservateurs etc... largement mis en œuvre dans l'industrie. Dans nos maisons, ils peuvent être émis par les vernis ou colles des meubles que l'on peut acheter en grande surface.

Les COV peuvent avoir une influence directe sur la santé humaine et il est donc nécessaire de mettre en œuvre des moyens afin de les réduire ou de les éliminer.

Une des techniques qui permet la disparition de ces COV est la photocatalyse, qui est un procédé de traitement de l'air récent, étudié dans le projet Safe PHOTOCAT.

Par ailleurs il faut différencier les aldéhydes des COV qui sont aussi nocifs pour la santé et qui peuvent aussi être détruits par photocatalyse.

Voici une liste non exhaustive de différents COV et aldéhydes avec leurs sources probables et leurs effets sur la santé :

Tableau n°1 : Sources et dangerosité des COV et aldéhydes [1]

Polluants	Substances	Facteurs de Risques	Effets sanitaires
COV	Benzène	Produits de bricolage, de construction ou de décoration, carburants, ameublement.	Effets neurologiques et immunologiques, leucémies .
	Di chlorobenzène	Antimite, désodorisant, taupicide.	Effets rénaux.
	Ethylbenzène	Cires	Effets sur le développement de l'organisme
	Styrène	Matières plastiques, isolants, tabac.	Effets neurologiques, cancer pulmonaire
	Tétrachloroéthylène	Textiles, moquettes, tapis.	Effets rénaux et neurologiques, cancer de l'œsophage
	Toluène	Peintures, vernis, colles, encres, moquettes, tapis.	Effets neurologiques
	Trichloroéthylène	Peintures, vernis, colles, dégraissants métaux.	Effets neurologiques, cancer des testicules, foie et lymphatique possible
	Xylène	Peintures, vernis, colles, insecticides.	Effets neurologiques.
Aldéhydes	Acétaldéhyde	Peintures, vernis, colles, insecticides.	Peintures, vernis, colles, insecticides.
	Formaldéhyde	Peintures, vernis, colles, insecticides.	Peintures, vernis, colles, insecticides.

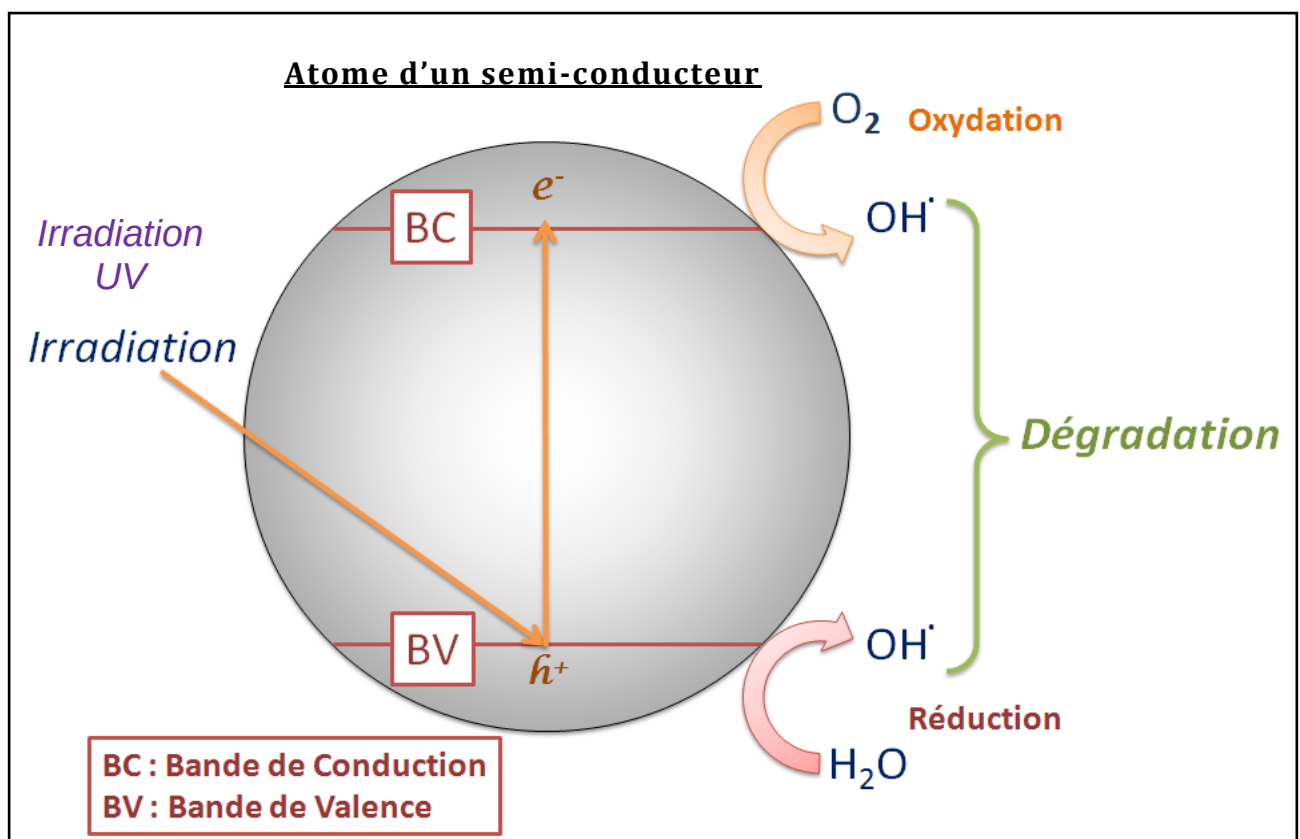
2.2 Qu'est-ce que la photocatalyse?

La photocatalyse a pour but de catalyser des composés (organiques), en phase liquide ou gazeuse grâce, à de la lumière et plus particulièrement des ultraviolets. Elle repose sur le principe d'excitation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par les rayons UV. La plupart du temps, les photocatalyseurs utilisés sont des semi-conducteurs ayant une large bande interdite ou gap, généralement des oxydes ou des sulfures (TiO_2 , ZnO , CeO_2 ...). Les potentiels électrochimiques des semi-conducteurs et des couples redox $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ montrent qu'une interaction entre ceux-ci est possible. Les espèces radicalaires sont alors formées à partir d' O_2 (oxydation) et d' H_2O (réduction).

Le principe est semblable à une électrolyse ou une pile mais dans le cas présent, les électrons sont fournis par le semi-conducteur stimulé par les ondes UV.

Grâce à ces électrons, les molécules d' O_2 ou de H_2O en contact avec les particules du semi-conducteur s'oxydent ou se réduisent pour former des espèces réactives de l'oxygène telles que $\text{OH}^\bullet$ et H_2O_2 . Enfin, ces derniers étant très réactifs, ils permettent la dégradation des COV et des aldéhydes.

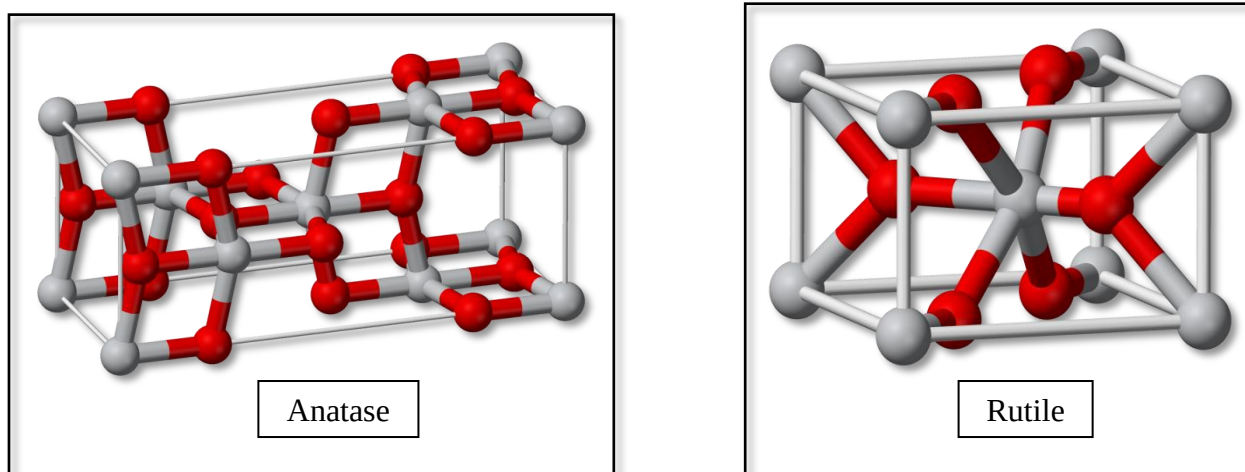
Figure 1 : Schéma du fonctionnement de la Photocatalyse [2]



2.3 TiO₂, un photocatalyseur très utilisé

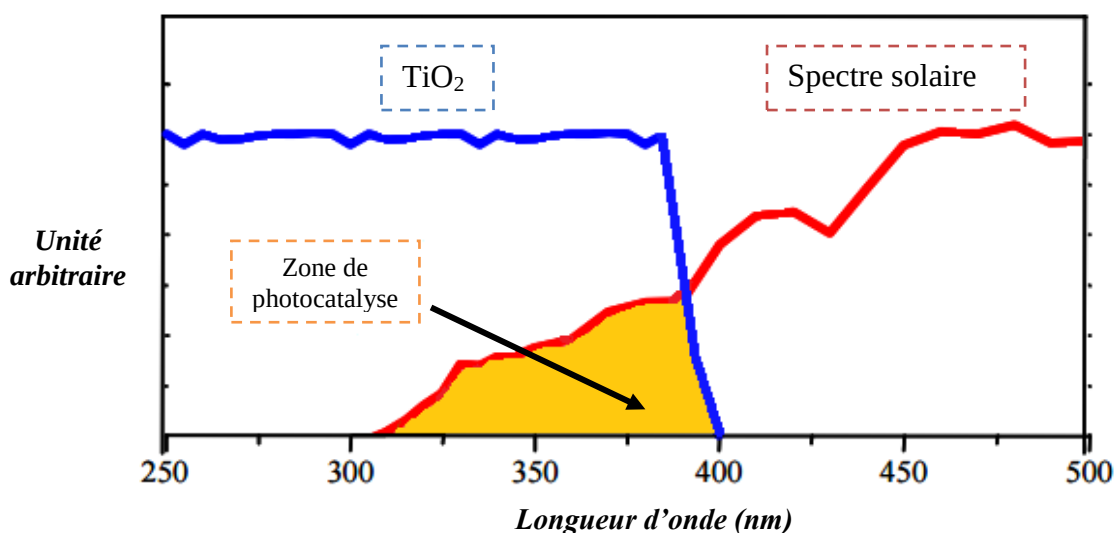
Le dioxyde de titane est souvent privilégié pour ses performances et son coût. De plus, ce dernier est stable et non toxique. Il se présente sous la forme de poudre constituée d'agrégats de molécules. Les deux formes cristallographiques intéressantes de ce semi-conducteur sont sa forme anatase et sa forme rutile. (En gris les Ti et en rouge les O).

Figure 2 : Les deux structures intéressantes du TiO₂



Des études ont montrées que du TiO₂ présentant 80% de sa structure sous la configuration Anatase et 20% sous la forme Rutile donnent de meilleurs résultats que l'un ou l'autre uniquement. [3] Il est aussi utilisé car son domaine de fonctionnement photocatalytique se situe dans l'UV or la lumière du soleil en présente, certes dans des proportions limitées mais permet quand même à ce dernier de fonctionner. Des recherches sont toujours en cours afin de doper ce semi-conducteur pour qu'il soit plus efficace à la lumière du soleil.

Figure 3 : Zone de fonctionnement du TiO₂ avec le soleil [4]



C'est grâce à ce fonctionnement dans le visible que peuvent être élaborés de nouveaux matériaux permettant de dépolluer l'air environnant.

2.4 Fonctionnement d'un purificateur d'air qui utilise la photocatalyse

Le projet Safe Photocat a pour but d'étudier des systèmes autonomes actifs mais aussi de nouveaux matériaux tels que des peintures ou bétons fonctionnant sur le principe de la photocatalyse grâce à la seule action du soleil et des rayons UV qu'il contient.

Des tests ont été réalisés au préalable en laboratoire sur ces différents appareils et matériaux dans le but de sélectionner les plus efficaces.

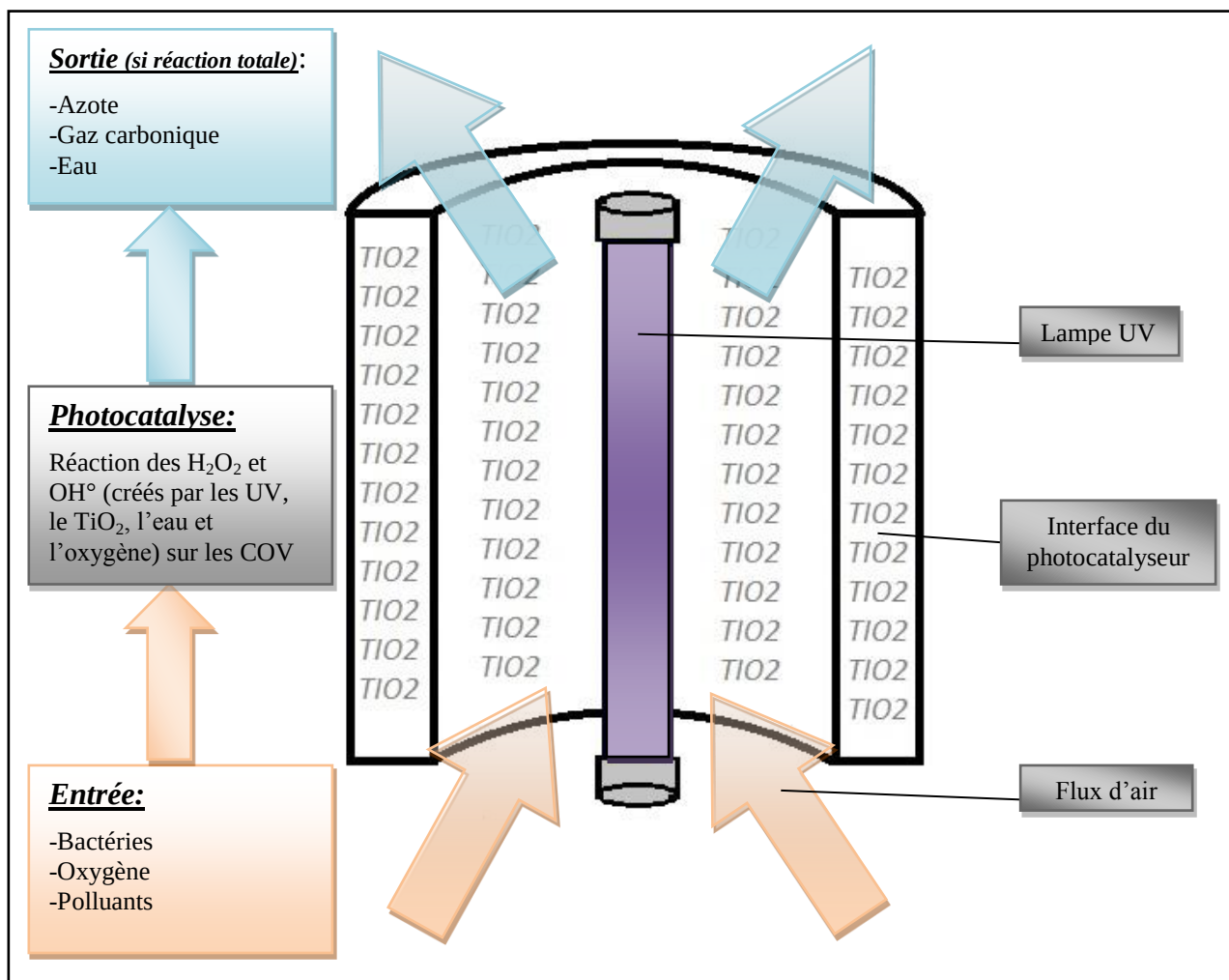
Les tests effectués sur les nouveaux matériaux passifs n'ont pas été concluants et je n'ai donc pas eu l'occasion de les étudier. Il est ressorti en revanche de ces essais 2 appareils actifs. J'ai donc eu la chance de faire l'étude de l'un d'eux sur la plateforme d'essais et il me paraît important d'expliquer leur mode de fonctionnement.

Photo n°1 : Exemple d'épurateurs d'air disponibles sur le marché



J'ai réalisé un schéma afin d'expliquer de manière claire comment fonctionnent ces épurateurs d'air actifs.

Figure 4: Schéma d'une coupe transversale d'un épurateur d'air et son fonctionnement



Comme on le voit sur la photo n°1 il existe d'autres types de purificateurs présentant des configurations différentes mais celui-ci modélise bien le mode de fonctionnement qui est le même sur tous les appareils. Le but est de faire circuler l'air de la pièce pour qu'il passe dans le purificateur et soit ainsi en contact avec les OH° et les H_2O_2 , générés par les UV l'oxygène et le TiO_2 , afin de dégrader bactéries, COV et aldéhydes.

2.5 Conclusion

La photocatalyse est donc un moyen prometteur dans l'amélioration de la qualité de l'air intérieur mais n'en est qu'à ses débuts. Il n'existe pas encore de vraie norme concernant l'efficacité minimum de tel matériau ou tel appareil utilisant la photocatalyse. Malheureusement beaucoup de constructeurs jouent sur ce point et en profitent pour vendre des appareils dit photocatalytiques mais qui, en réalité, ont une action très limitée voire inexistante pour certains, voir même polluante dans les cas les plus extrêmes.

C'est donc dans ce cadre que s'inscrit le projet Safe PHOTOCAT qui permettra, entre autre, de mettre en place un protocole de qualification des appareils photocatalyseurs.

3- Etude en plateforme d'un purificateur d'air

Cette étude, qui a été le fil conducteur de mon stage, a démarré par la calibration des cellules de la nouvelle plateforme d'essai. Suite à ça, j'ai effectué tous mes prélèvements d'air dans la même cellule avec le système photocatalytique en marche. Enfin j'ai analysé et exploité les résultats afin de conclure sur l'efficacité de l'appareil. Tout ceci ne s'est pas réalisé sans encombre et j'ai dû faire face à différents problèmes qui se sont présentés.

3.1 Calibration de la nouvelle plateforme

Les deux premières semaines de stage ont été nécessaires à la caractérisation du renouvellement d'air de la plateforme BEF et de ses différentes cellules grâce à des mesures de débit d'extraction d'air et des mesures réalisées avec un gaz traceur (le CO₂). Le but était de voir comment la pièce renouvelle son air afin de prendre en compte cette donnée lorsque l'épurateur sera en fonction pour ne pas fausser l'analyse des résultats.

Photo n°2 : La plateforme expérimentale BEF



Durant la première semaine (16) j'ai exclusivement fait des mesures en présence du gaz traceur. Le but était de calculer le taux de renouvellement d'air des différentes cellules en introduisant un volume important de CO₂ dans la pièce et en suivant sa diminution au cours du temps.

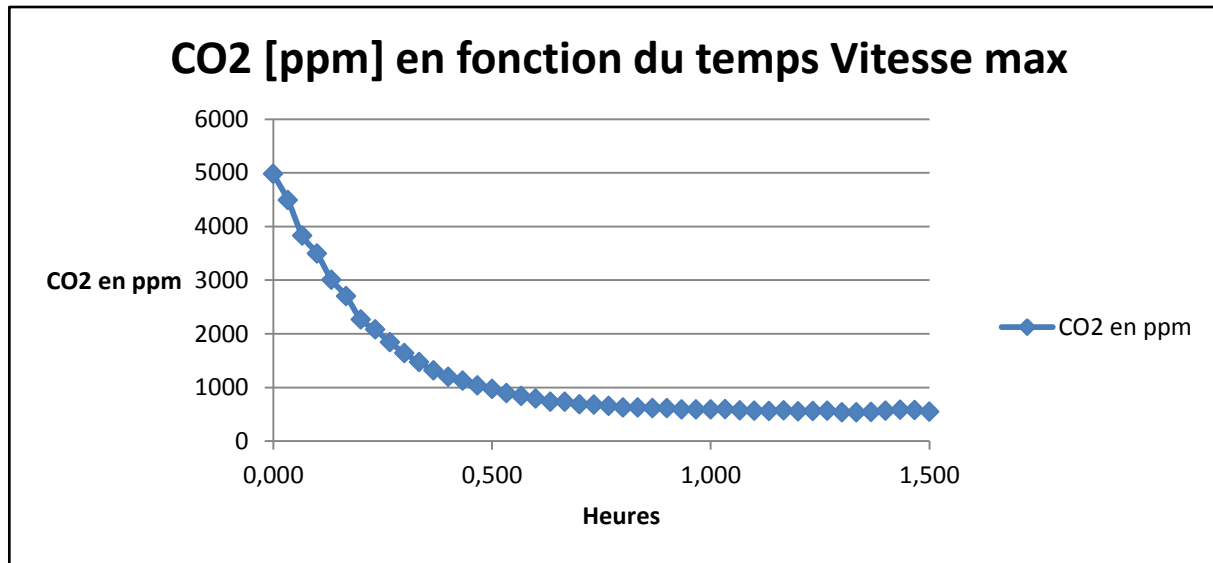
La réalisation des mesures de diminution du taux de CO₂ se fait de la manière suivante : La concentration en CO₂ initiale de la pièce étant aux alentours de 600 ppm on injecte à l'intérieur une quantité assez importante afin que la concentration en gaz traceur au sein de celle-ci soit aux alentours de 4500 ppm. La concentration est mesurée en temps réel avec une acquisition toute les minutes grâce à un capteur KISTOCK de la marque KIMO placé sur une chaise au centre de la salle. Afin que le CO₂ se répartisse de manière homogène dans la cellule nous avons actionné le ventilateur convecteur permettant de brasser l'air.

Photo n°3 : Capteur CO2, température et humidité KIMO**Photo n°4 : Configuration de la cellule**

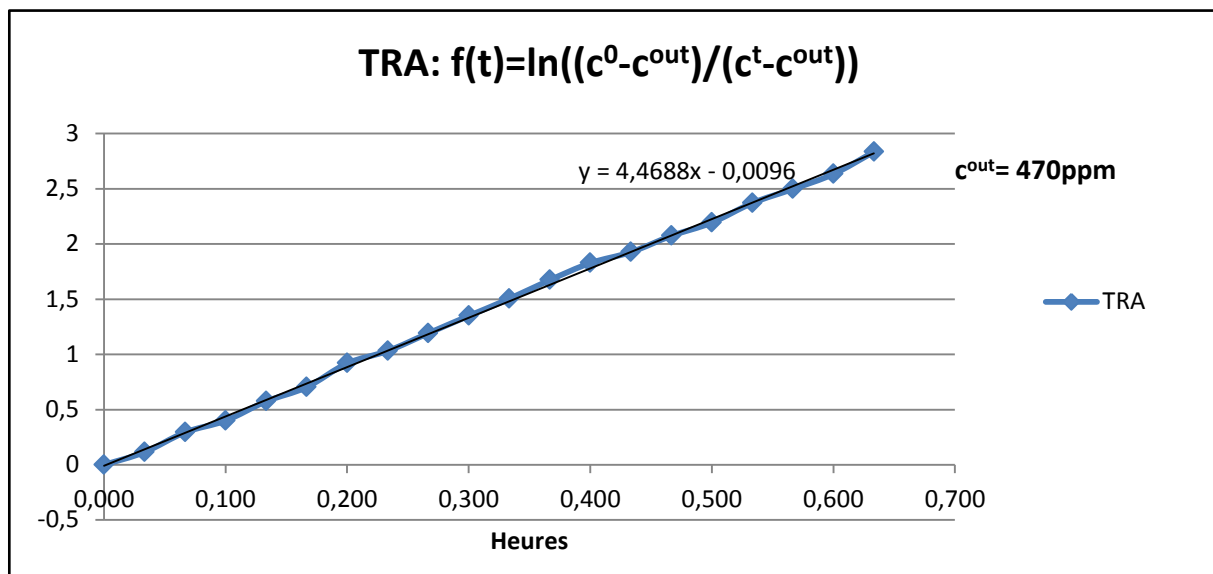
Lorsque les 4500 ppm sont atteintes on allume l'extracteur d'air de la cellule piloté par un variateur présentant un minimum et un maximum avec 6 graduations. Il est ensuite nécessaire de garder la cellule fermée tout le temps de la manipulation c'est-à-dire jusqu'à ce que la concentration en CO2 soit redescendue à une valeur d'à peu près 600 ppm.

Photo n°5: Variateur

On peut alors tracer la courbe du taux de CO2 dans la pièce en fonction du temps. Par exemple, lorsque le variateur de la vitesse de l'extracteur East est sur la vitesse max, voici ce que donne cette courbe :

Figure 5 : Diminution du CO2 au cours du temps

Il faut alors tracer $f(t) = \ln\left(\frac{C^0 - C^{out}}{C^t - C^{out}}\right)$ sur l'intervalle de temps où le taux de CO2 chute. Le coefficient directeur obtenu est le renouvellement d'air de la pièce en Volume.h^{-1} :

Figure 6: Fonction permettant de retrouver le taux de renouvellement d'air

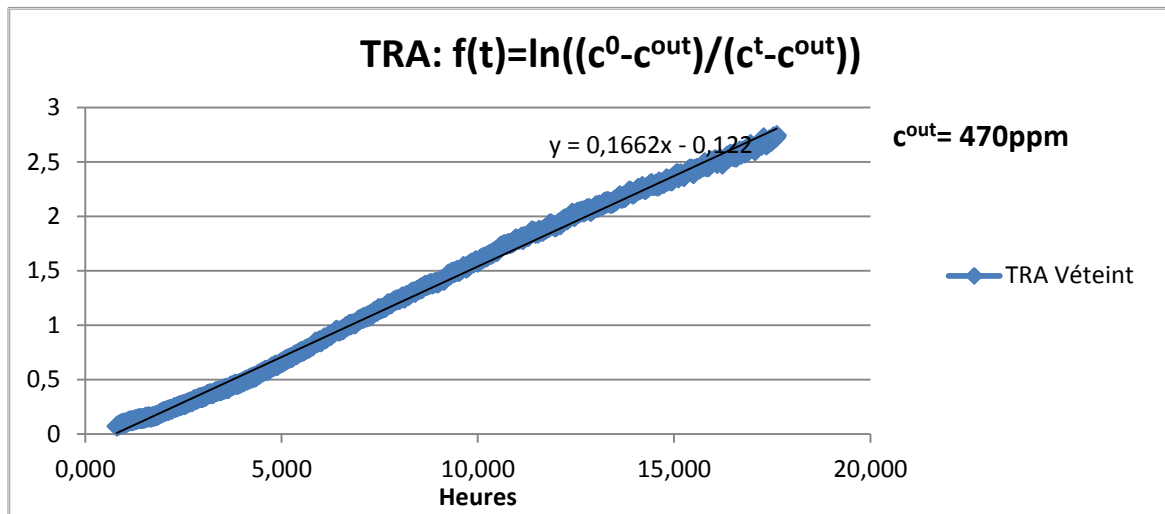
On observe un renouvellement d'air de l'ordre de 4.5 Volume.h^{-1} . C^0 étant la concentration en CO2 initiale lorsque la pièce est remplie avec le gaz. C^{out} étant la concentration en CO2 de l'extérieur. C^t étant la concentration en CO2 à un instant t.

Finalement, après étude de la majorité des vitesses du variateur dans chacune des cellules, nous nous sommes rendu compte que l'extracteur est un peu trop puissant par rapport à la taille des pièces car même en position minimale le renouvellement d'air est de 1,5 volume.h^{-1} ce qui ne correspond pas à une situation réelle.

Il faudrait se trouver entre 0,5 et 1,5 Volume.h^{-1} .

Durant le weekend entre la semaine 16 et la semaine 17 nous avons lancé une étude mais cette fois ci l'extracteur éteint ce qui a permis de voir comment la cellule se comporte sans l'extracteur en fonction.

Figure 7: Taux de renouvellement d'air avec le débit minimum



On en déduit donc que la pièce, sans l'action d'un extracteur, renouvelle son air à une vitesse de $0,16 \text{ Volume.h}^{-1}$.

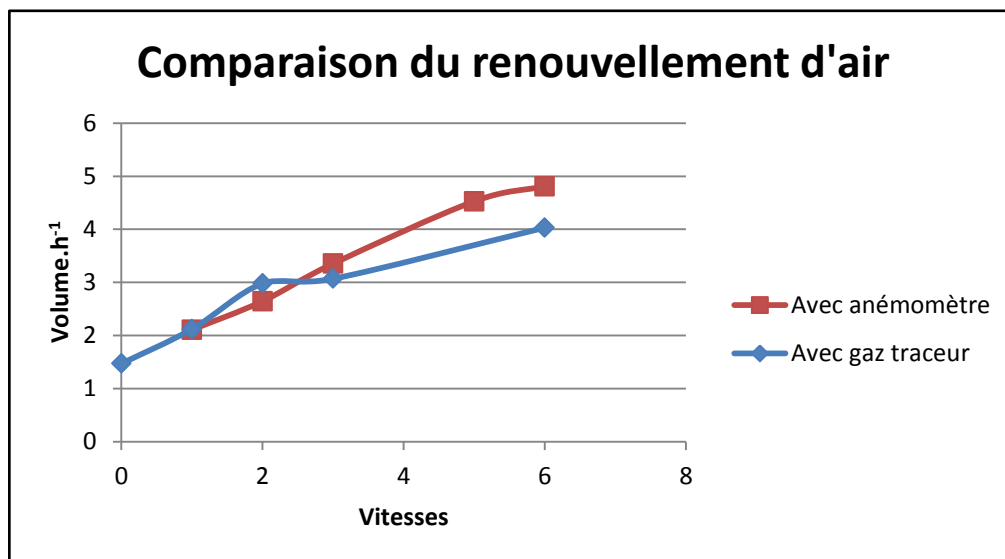
Afin d'évaluer le renouvellement d'air de la pièce d'une autre manière j'ai utilisé une seconde technique qui a consisté à mesurer le débit de ventilation à l'entrée des différents extracteurs grâce à un anémomètre.

Photo n°6 : Anémomètre avec cône



Il en résulte une légère différence entre le renouvellement d'air mesuré avec le CO₂ et le débit des extracteurs divisés par le volume de la pièce (35m³) présentée dans le graphique ci-après :

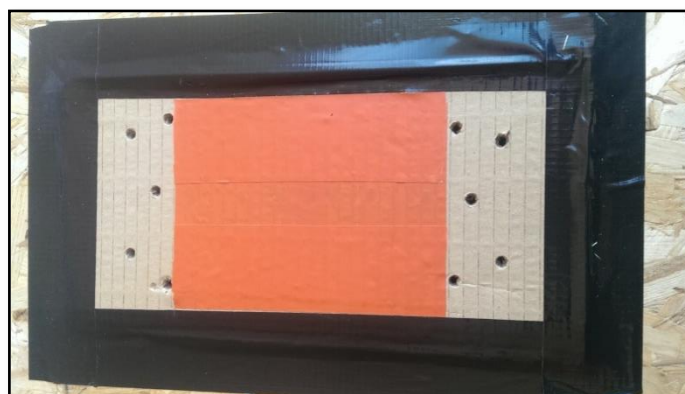
Figure 8: Comparaison des résultats obtenus de deux façons



Même si les données ne sont pas identiques en tout point on peut toujours voir que nous ne sommes pas en dessous des 1,5 Volume.h⁻¹ ce qui est normal et qui montre bien que l'extracteur n'est pas adapté à la pièce pour recréer des conditions réelles. Cette différence peut s'expliquer du fait des erreurs de mesures du volume précis de la pièce.

Etant donné que le variateur ne peut être modifié nous avons créé une plaque en carton percée de trous afin de réguler le débit de l'extracteur et, de ce fait, le taux de renouvellement d'air. Après plusieurs essais, il s'avère que 10 trous permettent d'avoir un renouvellement d'air de 0,5 Volume.h⁻¹ à la vitesse minimale du variateur.

Photo n°7: Plaque percée de 10 trous positionnée sur l'extracteur



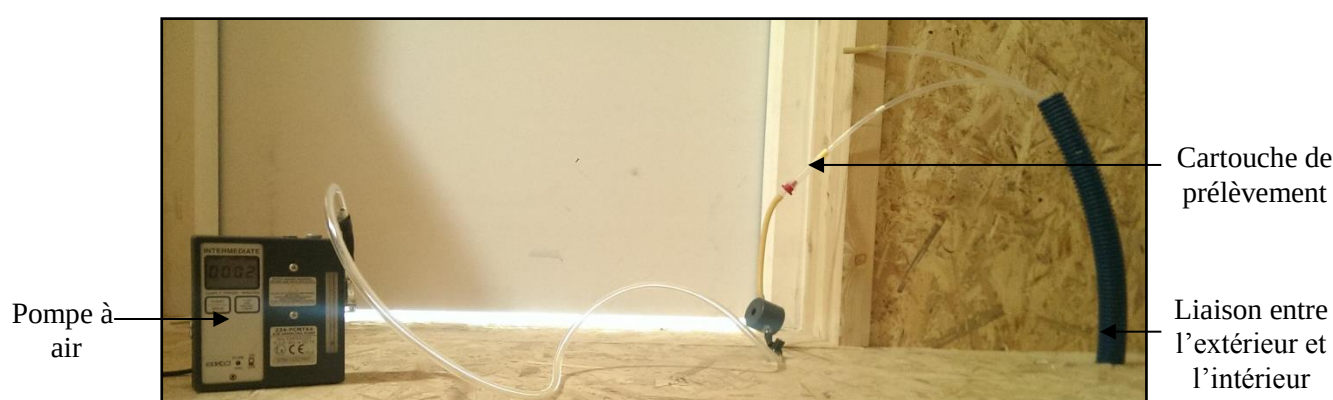
C'est donc dans cette configuration, avec le ventilo-convecteur enclenché au maximum afin de réguler la température, que vont se dérouler les mesures de COV et aldéhydes.

Par ailleurs, on a pu constater que toutes les mesures sont répétables dans les différentes cellules sans changement significatif. Les mesures seront faites dans la cellule West.

3.2 Différents modes de prélèvement d'air

Une fois la cellule en quelque sorte calibrée je suis passé à la seconde étape à savoir l'étude de l'efficacité du purificateur d'air. Pour cette étape il a fallu que je prélève des échantillons d'air de la pièce à des moments différents, d'abord le purificateur éteint puis, le purificateur allumé. Pour ce faire j'ai utilisé 3 types d'échantillonnage différents que je vais présenter dans trois sous parties avec chacune son utilité et ses spécificités. La première est une méthode de captation des aldéhydes avec du DNPH, la seconde permet de capter les COV avec une cartouche Tenax et enfin la dernière est une captation de COV avec une fibre SPME. Pour les deux premières qui ont été réalisées tout le temps durant lequel le photocatalyseur était en marche il était essentiel d'éviter le plus possible de rentrer dans la pièce pour ne pas amener de pollution supplémentaire. Un tuyau reliant l'intérieur et l'extérieur de la salle a donc été mis en place. Voici une photo permettant de visualiser comment ont été réalisés les prélèvements :

Photo n°8: Prélèvement de l'air de la cellule West

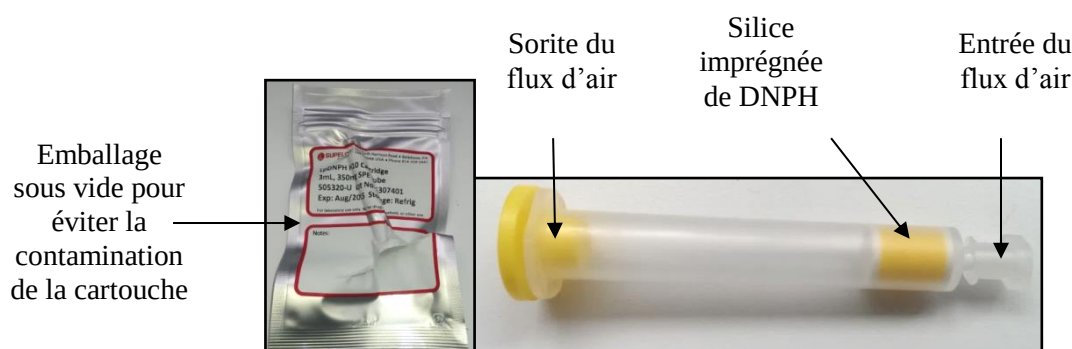


3.2.1 Echantillonnage des aldéhydes et cétones avec les cartouches DNPH

Le DNPH ou 2,4-dinitrophénylhydrazine est une molécule capable de réagir avec les aldéhydes et les cétones en se transformant en hydrazones. Afin de mesurer la quantité d'aldéhydes (formaldéhyde et acétaldéhyde plus particulièrement) présents dans la pièce on fait passer l'air de cette dernière au travers d'une cartouche qui contient de la silice imprégnée de DNPH (cartouche LpDNPH H10 commercialisée par Supelco). Un protocole a été mis en place pour l'utilisation de ces cartouches, il était nécessaire de faire passer l'air durant quatre heures à un débit de $0,5 \text{ l.min}^{-1}$. Ne possédant pas le matériel adéquat pour l'analyse des prélèvements d'air, les échantillons sont analysés à Pau. Je reviendrai dessus dans la partie suivante.

A noter, étant donné que le DNPH réagit avec les aldéhydes, ces cartouches sont à usage unique. Voilà à quoi ressemblent les tubes de prélèvement :

Photo n°9: Cartouche DNPH avec son emballage



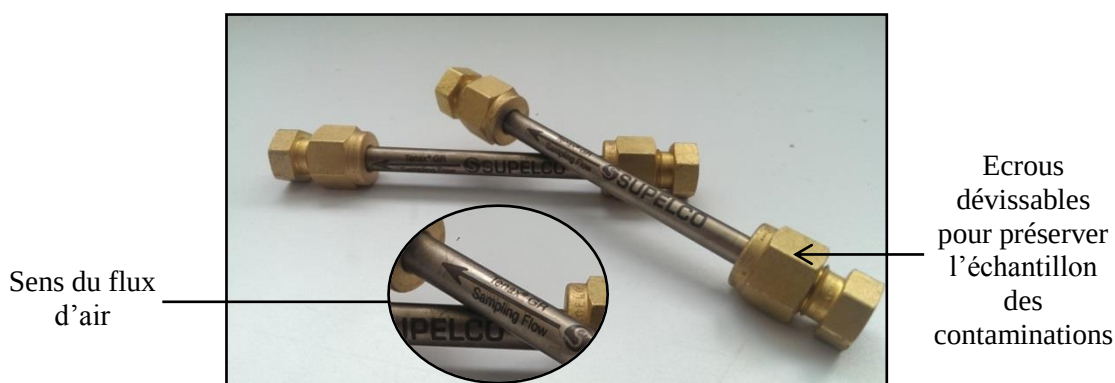
3.2.2 Echantillonnage des COV avec les cartouches Tenax

Les cartouches Tenax (commercialisées par Supelco) permettent de capter les COV (mais pas le formaldéhyde) grâce à un polymère poreux situé à l'intérieur de la cartouche. Là aussi, le principe de récupération des polluants est le même. Il faut faire passer l'air de la pièce à travers la cartouche mais cette fois ci avec un débit de $0,15 \text{ l.min}^{-1}$ pendant une durée de 30 minutes. Les COV sont alors adsorbés dans les pores du polymère. De même que pour les cartouches de DNPH, les analyses sont faites à Pau.

A noter, l'adsorption au sein du polymère étant une adsorption physique, le processus de désorption est donc réversible et les cartouches sont donc réutilisables.

Voilà à quoi ressemblent les tubes de prélèvement :

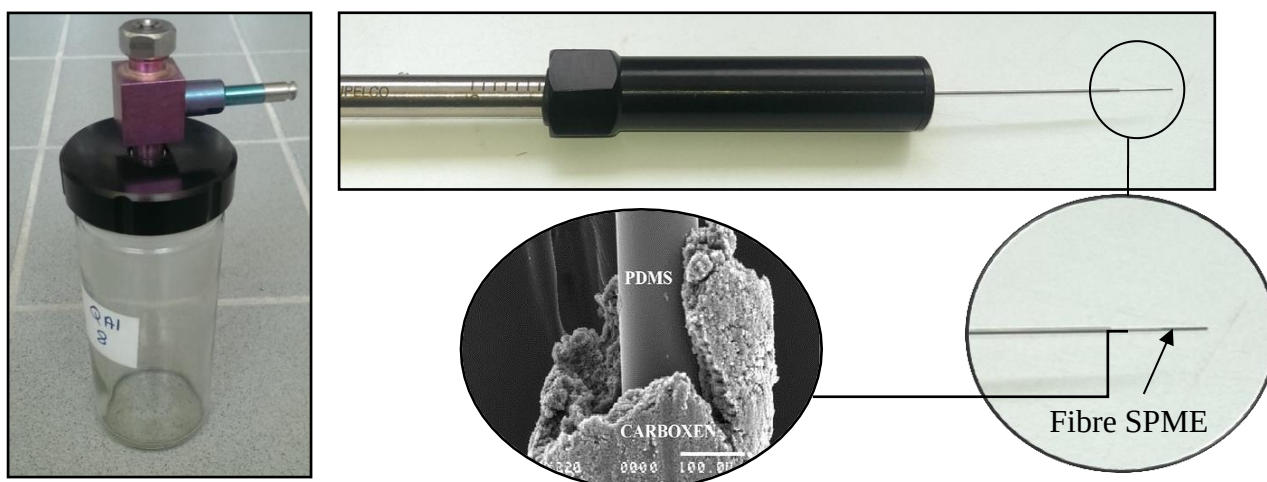
Photo n°10: Cartouche Tenax



3.2.3 Echantillonnage des COV avec les fibres SPME

Les fibres SPME sont des barreaux de silicium sur lesquels on a fixé une substance microporeuse (PDMS/DVB) qui permet d'adsorber les COV comme le principe du tube de Tenax. Le seul problème est le fait qu'elles ne permettent pas de capter les aldéhydes. Mais, une ancienne doctorante de NOBATEK, a permis d'améliorer ces fibres en les fonctionnalisant grâce à une molécule ce qui leur permet de capter les aldéhydes et cétones de la même manière que le DNPH. L'utilité d'utiliser ces fibres plutôt que les tubes de Tenax ou DNPH est que la manipulation est très rapide et facile d'utilisation. En effet, on prélève l'air grâce à un Vial sous vide ce qui dure 1 seconde puis on insère la fibre dans le Vial pendant 10 min avant de les conserver au frais. J'ai ainsi pu réaliser 4 mesures le jour de mise en fonction de l'épurateur d'air. De plus, un autre avantage est la possibilité de réutilisation des fibres.

Photo n°11: Vial et Fibre SPME avec son support et image MEB [6]



Après avoir réalisé tous les prélèvements possibles (nombre de tubes TENAX limité) j'ai eu la chance de pouvoir me rendre à Pau dans les laboratoires de l'IPREM afin d'analyser mes échantillons.

3.3 Analyse des échantillons d'air prélevés

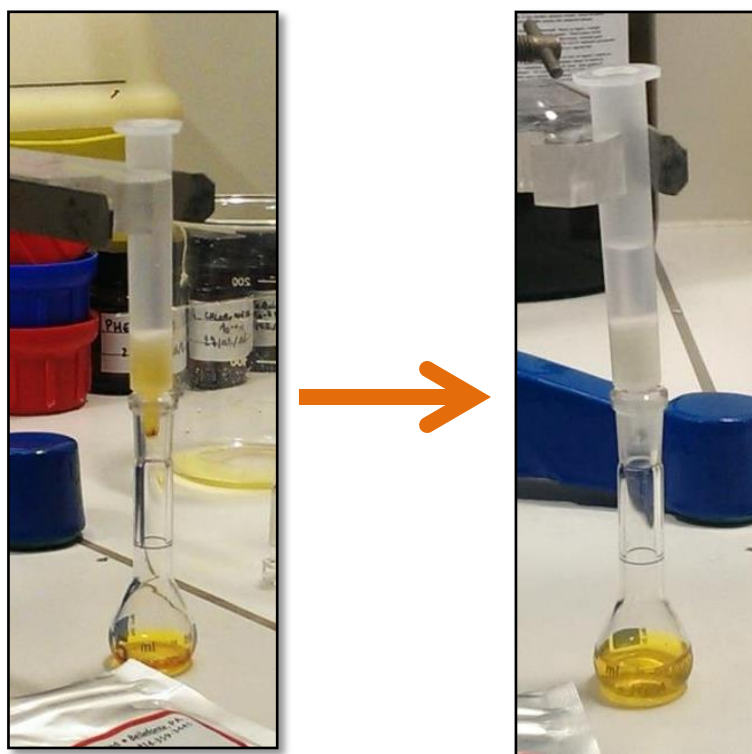
Je suis donc allé à Pau le jeudi 7 mai avec le doctorant Alexandre Gross. Nous avons rencontré Nathalie Costarramone qui est en charge des analyses sur le projet SafePhotocat. Le temps d'une matinée nous avons pu assister à l'analyse des cartouches DNPH et Tenax. Les fibres SPME ont elles étaient analysées plus tard par Valérie DESAUZIERS, la directrice de thèse d'Alexandre, dans les laboratoires de l'école des mines d'Alès.

J'ai tenu à expliquer le procédé d'analyse des échantillons que j'avais prélevé. Malheureusement je n'ai pas pu assister à l'analyse des fibres SPME mais la technique est exactement la même que pour les tubes de Tenax.

3.3.1 Analyse des cartouches DNPH

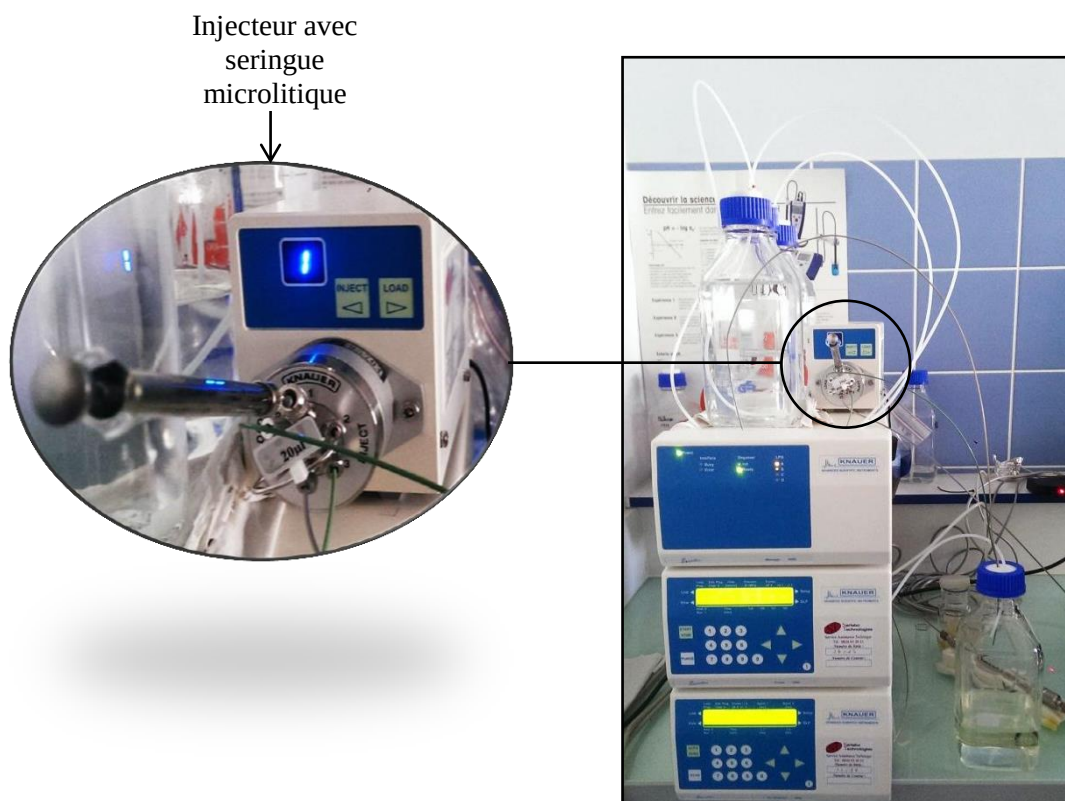
L'analyse de la cartouche DNPH est la plus laborieuse des deux cartouches. La première étape avant toute chose est la récupération du DNPH qui a réagi avec les aldéhydes et les cétones. Pour ce faire il faut passer au travers de la silice imprégnée une solution d'acétonitrile. L'acétonitrile permet d'éluer le DNPH : la silice va alors perdre sa couleur jaune dû au DNPH et va devenir blanche.

Photo n°12: Récupération du DNPH ayant réagit



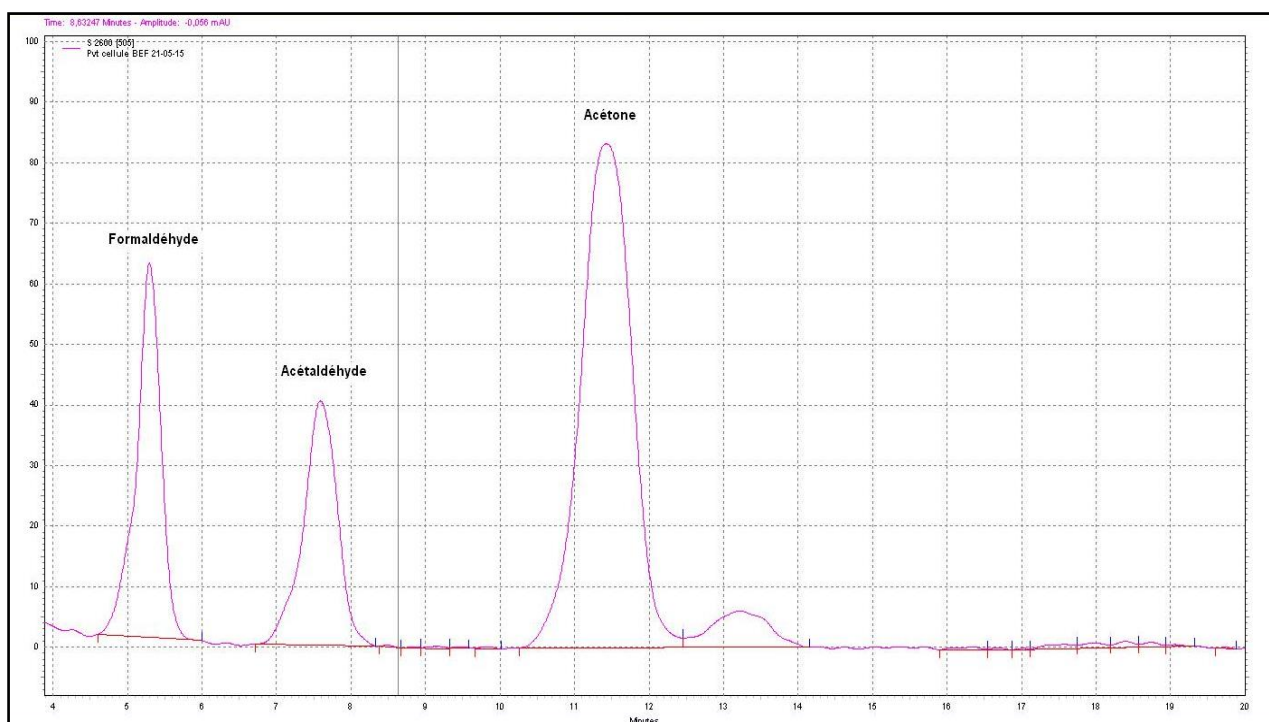
Une fois la solution récupérée, on l'analyse avec un chromatographe phase liquide haute performance (HPLC) :

Photo n°13: Chromatographe HPLC



L'analyse est automatisée et dure environ une demi-heure. Voici un exemple de chromatogramme obtenu.

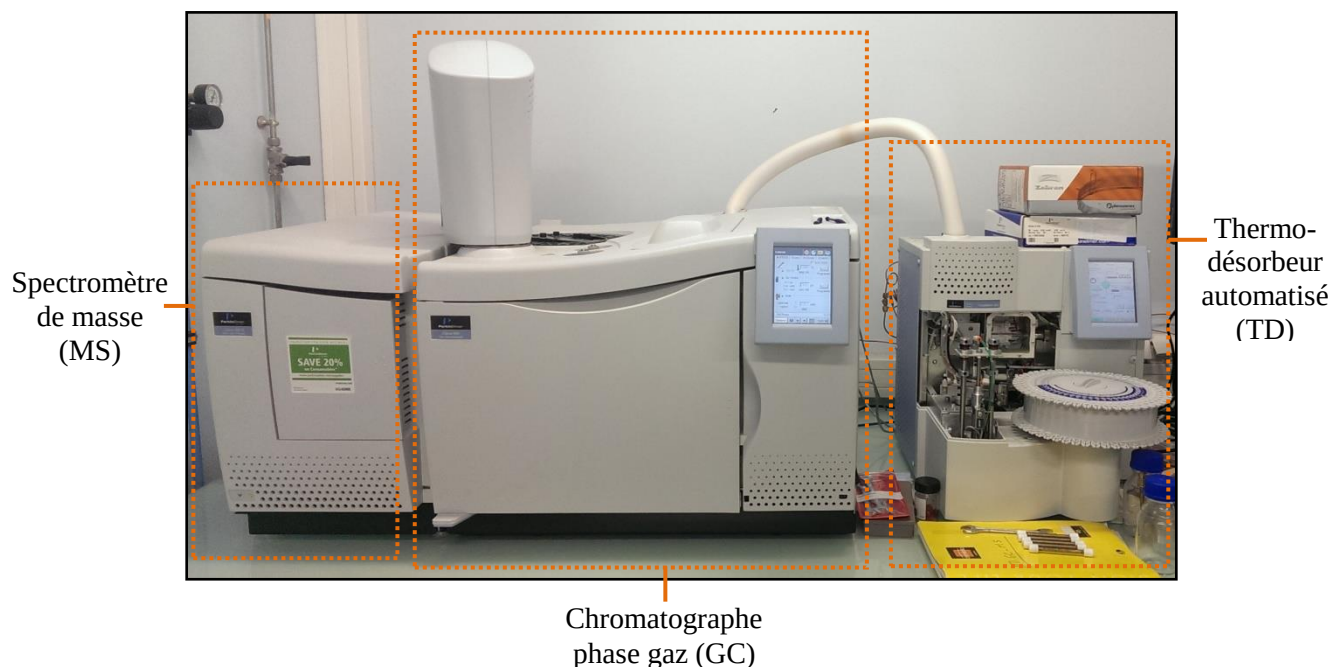
Figure 9 : Chromatogramme HPLC avec détection UV



3.3.2 Analyse des cartouches Tenax

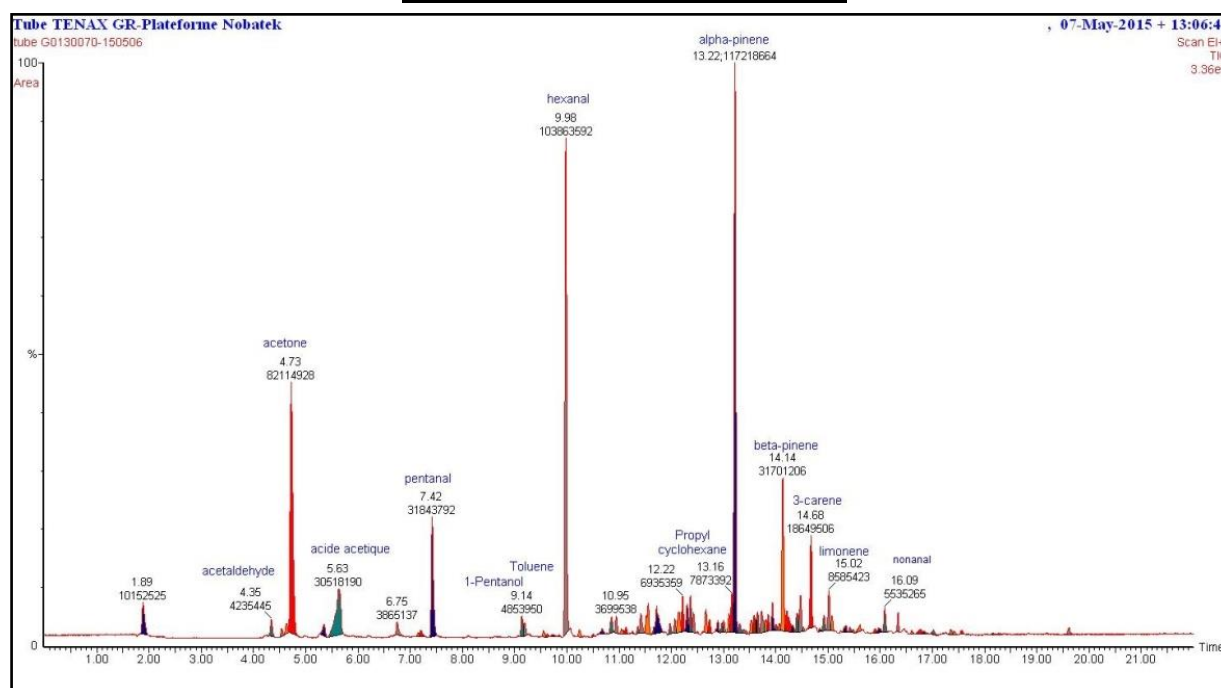
La première étape de l'analyse des cartouches commence par la thermo-désorption des tubes Tenax. Elle débute en chauffant l'échantillon à plus de 300°C pour évacuer les COV logés dans les plus petits pores. Les polluants, alors en phase gaz, sont adsorbés sur un piège à -30°C. Lorsque la désorption est terminée et que tous les polluants sont piégés, le piège est très rapidement chauffé à plus de 250°C afin que tous les composés soient injectés au même moment dans le chromatographe phase gaz couplé au spectromètre de masse. Le thermo-désorbeur, couplé à ces deux autres machines, est nommé par l'abréviation suivante : TD/GC/MS

Photo n°12 : Appareillage TD/GC/MS



L'analyse dure approximativement 45 minutes par échantillons et voici le type de chromatogramme que l'on obtient.

Figure n°10 : Spectre TD/GC/MS



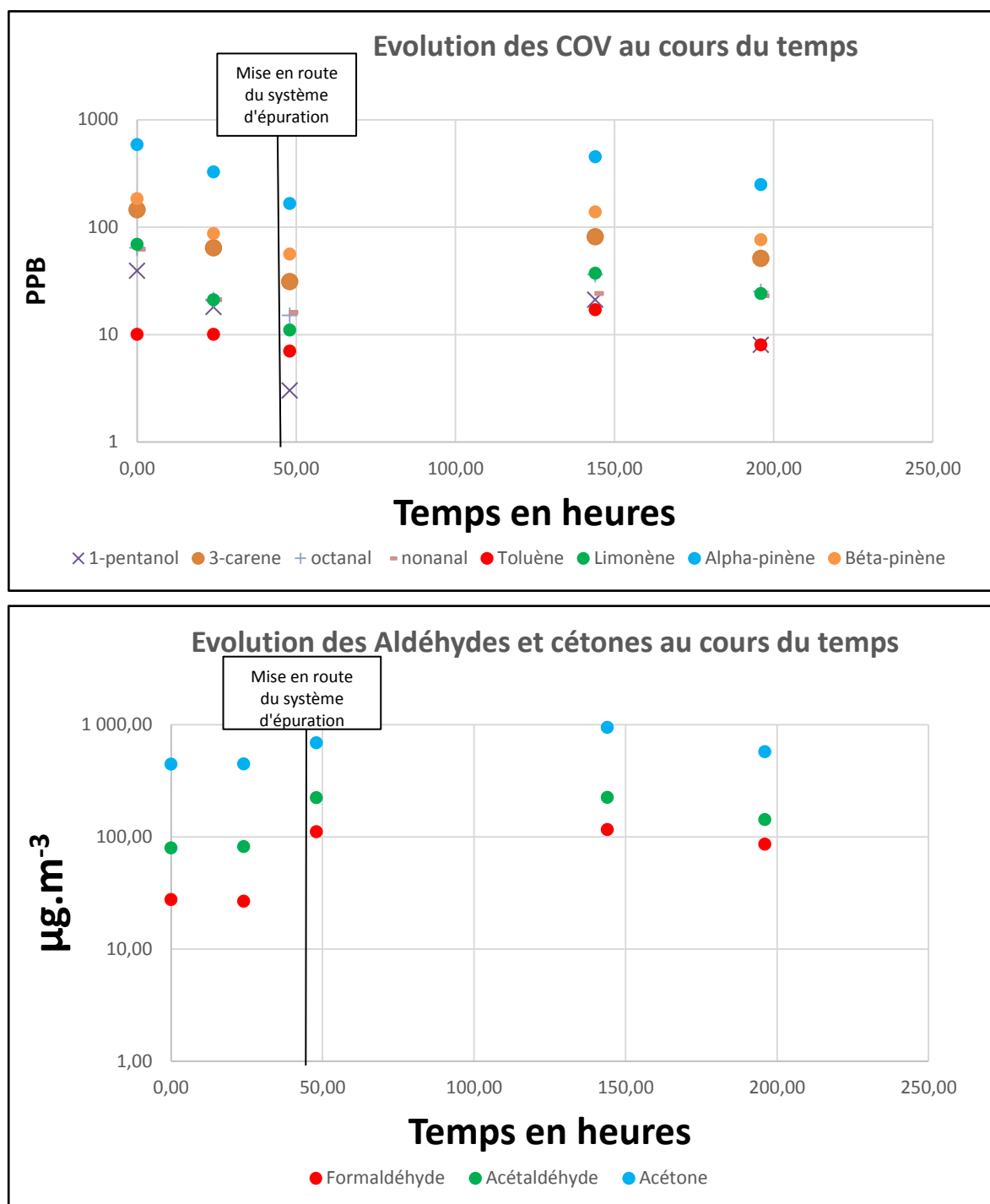
3.4 Interprétation des résultats d'analyse

Après l'analyse des échantillons faite par Nathalie Costarramone (Tableau 2) j'ai été amené à interpréter les résultats.

Tableau n°2 : Suivi des prélèvements sur la plateforme (annexe 1)

J'ai commencé par tracer les graphiques des COV et Aldéhydes en fonction du temps:

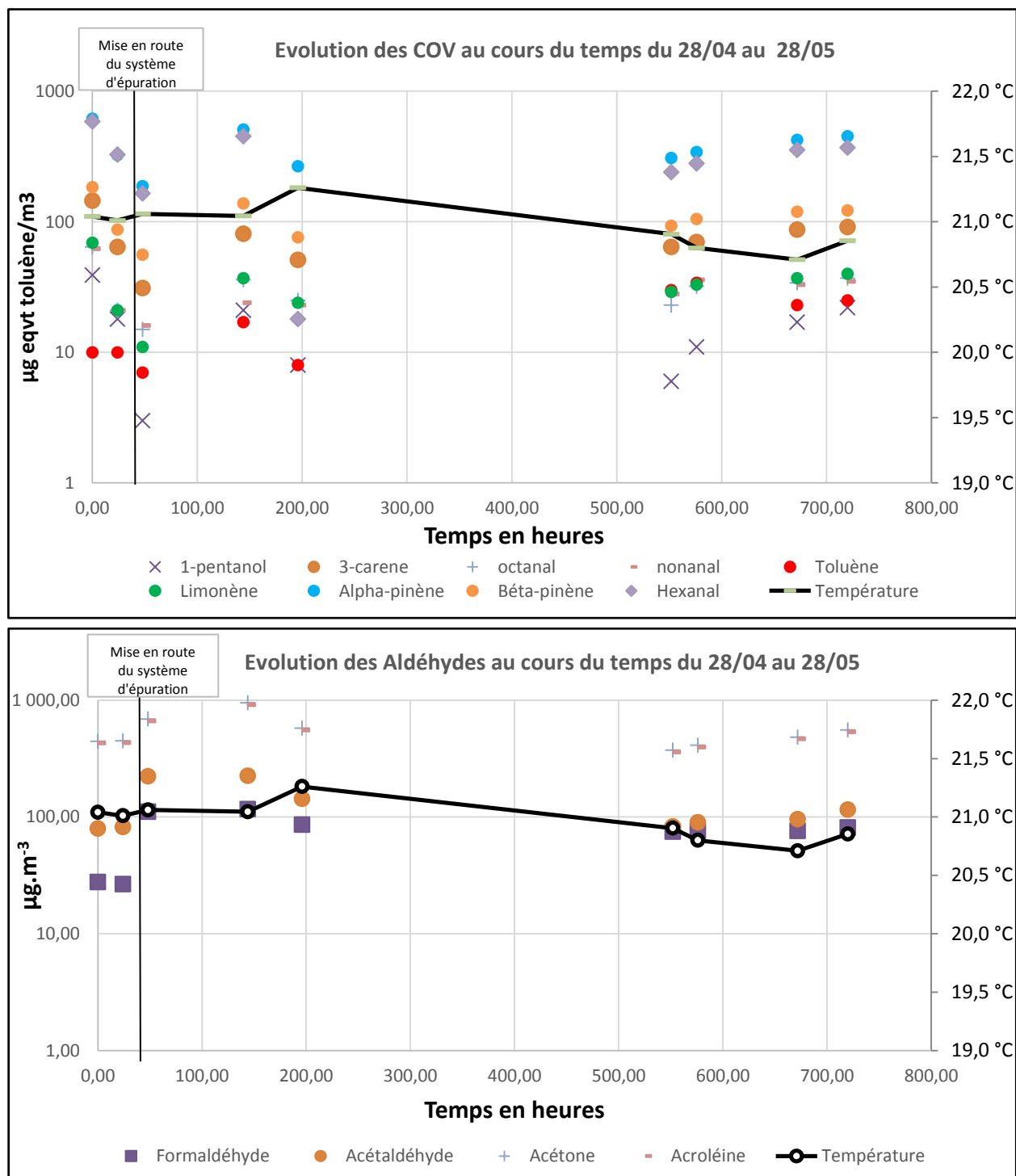
Figures n°11et 12 : Evolution des COV, aldéhydes et cétones



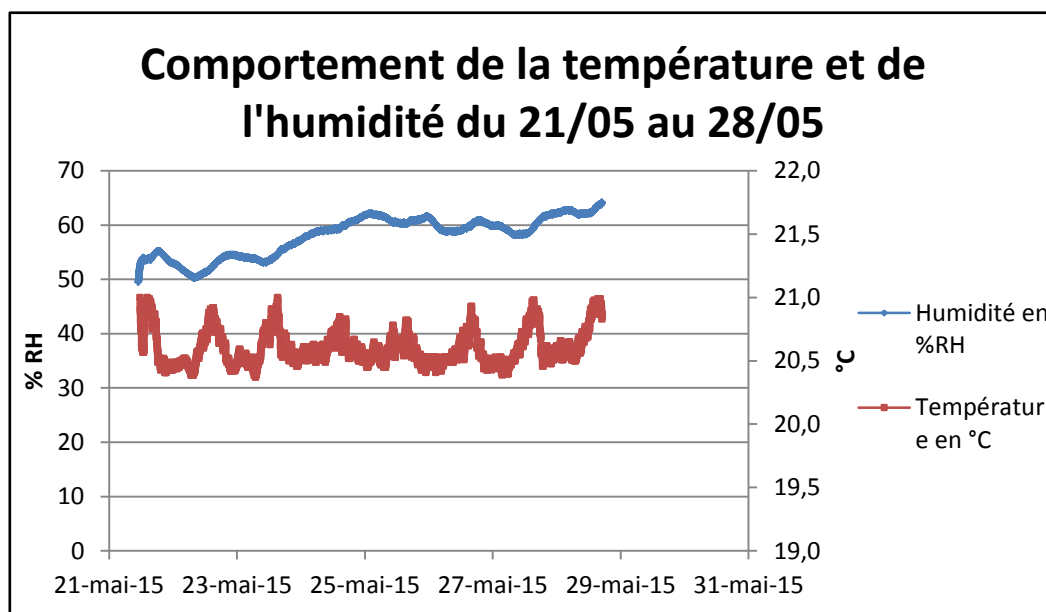
Ainsi on peut observer que le taux de formaldéhyde, acétaldéhyde et acétone qui sont des espèces formées avant l'étape de minéralisation des autres COV augmentent après l'allumage de l'appareil Photocatalytique ce qui est intéressant à constater car l'appareil est censé les éliminer. Comme on l'a

vu dans le *Tableau n°1*, les aldéhydes sont reconnus pour être cancérigène, donc une attention particulière est portée à ces composés. Une hypothèse est quand même à prendre en compte. Etant donné que la cellule est entièrement constituée en panneaux de bois OSB cela se traduit par la présence en très grande quantité de terpènes. Il est probable que ces composés soient transformés, après une chaîne de réaction, en aldéhydes et cétones. On remarque quand même une baisse du taux des composés lors du dernier point. J'ai donc relancé des analyses une semaine après afin de compléter l'étude de ce même appareil. Après une nouvelle série de 4 prélèvements je les ai à nouveau envoyés à Pau. Voici la nouvelle courbe complétée qu'il en résulte:

Figure n°13 : Evolution des COV, aldéhydes et cétones sur plus d'un mois avec température



A noter que toutes les mesures ont été réalisées à la même température c'est à dire entre 19 et 21°C et une humidité assez stable régulée par le ventilo convecteur.

Figure n°14 : Exemple d'un relevé de température et humidité au cours du temps

Les résultats obtenus indiquent que sur des durées de fonctionnement plus longues, l'évolution des concentrations reste similaire à savoir qu'on n'observe pas de diminution significative. L'appareil ne semble donc pas être en mesure d'agir efficacement sur les COV émis en quantité importante par les matériaux.

Il faut préciser que cet épurateur est équipé d'un ventilateur qui fonctionne à un débit maximum de $250 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ donc on peut estimer que pour un volume de 35 m^3 (volume de la plateforme), il soit possible d'atteindre 7 renouvellements d'air par heure, ce qui paraît suffisant. Cependant, les résultats révèlent que cette configuration n'est pas adaptée pour dégrader quantitativement les COV émis en continu en quantité importante par les matériaux constitutifs de la plateforme.

Une hypothèse peut être avancée sur l'inefficacité du système. Etant donné la forte concentration en COV à l'intérieur de la cellule, il y a un excès des molécules adsorbées à la surface du catalyseur qui vont occuper les sites actifs du catalyseur et par la suite causer une diminution de la quantité des radicaux oxydants OH° . De plus, une grande partie de la lumière est absorbée par ces molécules et une faible proportion atteint la surface et par conséquent l'efficacité de photodégradation diminue comme l'a déjà abordé Atef Atyaoui dans sa thèse. [4]

Conclusions

Conclusion de l'étude

Lors de mon stage, mon rôle a consisté à réaliser une étude d'efficacité d'un épurateur d'air photocatalytique sur une plateforme de 35 m² mise en place chez Nobatek.

A noter qu'une étude préalable avait été réalisée au laboratoire IPREM de Pau sur cet épurateur dans les conditions de la norme AFNOR XPB44-013 (Photocatalyse-Méthode d'essais et d'analyses pour la mesure d'efficacité de systèmes photocatalytiques pour l'élimination des composés organiques volatils/odeurs dans l'air intérieur en recirculation-Test en enceinte confinée) et avait permis de mettre en évidence l'efficacité de cet épurateur sur les COV mis en œuvre (formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone, heptane, toluène) et de vérifier leur complète élimination et minéralisation.

L'étude de l'appareil photocatalytique sur la plateforme n'a cependant pas permis de montrer qu'il est aussi efficace que l'on pouvait penser. En effet des mesures réalisées sur plusieurs semaines n'ont pas mis en évidence une diminution significative des COV émis en quantité importante par les matériaux constitutifs de la plateforme. Des augmentations des concentrations en formaldéhyde, acétaldéhyde et acétone ont même été mesurées avec l'appareil en fonctionnement. Cet appareil ne semble donc pas avoir un effet bénéfique sur la qualité de l'air pour ce niveau de contamination de l'air dans des conditions réelles de mise en œuvre. Afin de continuer l'étude il est nécessaire d'augmenter le renouvellement d'air de la pièce afin de diminuer la concentration en pollution au sein de la cellule.

Conclusion personnelle

D'un point de vue personnel, je peux dire que ce stage, au sein de cette entreprise complète parfaitement mon parcours professionnel. En effet, j'ai eu l'opportunité de réaliser, l'année dernière, un stage de 4 mois dans le domaine de la recherche. Cette première expérience m'a appris à être autonome et rigoureux dans mon travail. Cependant, j'ai depuis 2 ans pour objectif d'intégrer une école d'ingénieur. Ainsi durant ces dix semaines j'ai pu, grâce à Nobatek, découvrir le monde de l'entreprise.

En comparaison avec mon stage précédent, j'ai été confronté à de nouvelles exigences qui ont été très formatrices. En effet, la rentabilité est une chose primordiale et l'exigence de fournir son travail dans une limite de temps demande une certaine organisation. De plus, les problèmes techniques rencontrés lors de mes manipulations ont particulièrement été bénéfiques dans le sens où il a fallu que je trouve des solutions à chaque problème qui s'est présenté.

Encadré par un mon maître de stage, Christophe Cantau, j'ai eu l'opportunité d'intégrer son équipe et de découvrir une partie de son métier. Ainsi j'ai eu l'occasion de réaliser plusieurs tâches, indépendantes de mon projet principal, utiles à Christophe. Effectivement, en parallèle de Safe Photocat j'ai également travaillé sur la confection de moules pour les besoins d'un projet de recherche sur de nouveaux matériaux. Aussi j'ai aidé des employés de la partie monitoring dans un projet de visite virtuelle. Enfin j'ai réalisé des fiches de présentation du matériel scientifique dont dispose Nobatek afin qu'ils puissent les présenter lors de divers appels d'offres.

Il est certain que cette initiation au sein de Nobatek me sera utile pour la suite de mon parcours aussi bien d'un point de vue recherche et autonomie que d'un point de vue organisation du travail. Je garde du stage un excellent souvenir, il constitue désormais une expérience professionnelle valorisante et encourageante pour mon avenir. Ainsi il confirme parfaitement le projet professionnel auquel j'aspire à savoir : devenir ingénieur.

Bibliographie

- [1] - <http://www.pollutecnik.fr/combines-chimiques-air.html>
- [2] - « Photocatalyse » par BuuKid — Travail personnel. Sous licence CC BY-SA 3.0 via <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Photocatalyse.png#/media/File:Photocatalyse.png>
- [3] – Publication : LA PHOTOCATALYSE POUR L'ELIMINATION DES POLLUANTS
l'actualité chimique - mai-juin 2007 - n° 308-309 auteurs : Chantal Guillard, Jean-Marie Herrmann, Valérie Keller-Spitzer, Nicolas Keller, Marie-Thérèse Maurette, Pierre Pichat, Thierry Pigot, Cesar Pulgarin, Angela-Guiovana Rincon et Didier Robert
- [4] - Atef Atyaoui. ELABORATION DE TiO₂ SOUS FORME DE COUCHE MINCE DOPEE ET NANOTUBULAIRE : CARACTERISATION ELECTROCHIMIQUE ET PERFORMANCE PHOTOCATALYTIQUE. Other. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. French.
- [5] - Estelle TURPIN. CINETIQUE ET MECANISME DE DEGRADATION ATMOSPHERIQUE DE TROIS COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS : L'ACETONE, LE PHENOL ET LE CATECHOL. Océan, Atmosphère. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2004. French.
- [6] - <http://link.springer.com/article/10.1007/s00216-007-1231-1>

Résumé

Je conclus donc ma dernière année de licence physique et chimie par ce stage de dix semaines dans l'entreprise Nobatek, en partenariat avec l'Iprem de Pau.

Ce stage a principalement consisté à étudier la qualité de l'air au sein de la nouvelle plateforme de la société dans le but d'un projet nommé Safe Photocat. La fonction de ce projet était d'étudier l'action d'appareils de filtration d'air, utilisant la photocatalyse, vendue sur le marché afin d'évaluer leur efficacité. J'ai ainsi eut l'occasion de réaliser l'analyse, du début à la fin, d'un de ces appareils. Il s'est avéré que le système, après une analyse dans des conditions maîtrisées en laboratoire, n'a pas tenu toutes ses promesses sur la plateforme d'essais surement à cause du fort taux de pollution présenté par la cellule.

Par ailleurs, j'ai également eu l'occasion de réaliser divers travaux annexes utiles pour différentes personnes et différents projets. J'ai par exemple travaillé sur la confection de moules de coffrage pour un nouveau matériau. J'ai aussi aidé des employés de la partie monitoring dans un projet de visite virtuel. J'ai même réalisé des fiches de présentation d'appareils dans une optique de présentation du matériel de Nobatek lors de prochains appels d'offre.

Ce stage constitue une véritable expérience dans le domaine du privé et m'a conforté dans mon choix de devenir ingénieur.

Mots clés :

Photocatalyse : Technique de purification de l'air grâce à un matériau semi-conducteur stimulé par des rayons UV.

COV : Composés Organiques Volatils plus ou moins nocif selon leur structure et leur composition

QAI : Qualité de l'air intérieur. L'étude de la QAI permet de meilleures conditions de vie au niveau de la santé et du confort.

Systèmes de purification Actifs : Purificateurs d'air électriques utilisant une lampe UV pour la réaction photocatalytique et créant un flux d'air pour assainir l'air plus rapidement.

Systèmes de purification Passifs : Matériaux comme des peintures ou bétons utilisant le rayonnement UV de la lumière du soleil pour purifier l'air grâce à la réaction photocatalytique.