



HAL
open science

Conception, modélisation et réalisation d'un procédé d'élimination du formaldéhyde dans l'air intérieur

Anaëlle Cloteaux

► **To cite this version:**

Anaëlle Cloteaux. Conception, modélisation et réalisation d'un procédé d'élimination du formaldéhyde dans l'air intérieur. Autre. Université de Lorraine, 2015. Français. NNT : 2015LORR0021 . tel-01751431

HAL Id: tel-01751431

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01751431v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



Institut National de Recherche et de Sécurité
Département Ingénierie des Procédés
1 rue du Morvan – CS 60027
54519 Vandœuvre Cedex



Université de Lorraine
34 cours Léopold
54000 Nancy



Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
UMR 7472 – CNRS
1 rue Granville – BP 20451
54001 Nancy Cedex

École Doctorale RP2E
Ressources Procédés Produits et Environnement

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'Université de Lorraine
Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Anaëlle CLOTEAUX

**CONCEPTION, MODÉLISATION ET RÉALISATION D'UN PROCÉDÉ
D'ÉLIMINATION DU FORMALDÉHYDE DANS L'AIR INTÉRIEUR**

Soutenue publiquement le 12 mars 2015 devant le jury composé de :

Rapporteurs :	Valérie HÉQUET	Maître-assistant (École des Mines de Nantes)
	Valérie KELLER	Directeur de recherche CNRS (ICPEES – Strasbourg)
Examineurs :	Béatrice BISCANS	Directeur de recherche CNRS (LGC – Toulouse)
	Dominique THOMAS	Professeur (LRGP – Nancy)
	Jean-Claude ANDRÉ	Directeur de recherche CNRS (LRGP – Nancy)
	Fabien GÉRARDIN	Responsable d'études (INRS)
Invités :	Michel POURQUET	Directeur du centre de Lorraine de l'INRS
	Michel LEBRUN	Ingénieur conseil – CARSAT Auvergne

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein du département Ingénierie des Procédés, laboratoire PROCédés et Épuration des Polluants, de l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) et du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP - UMR 7472 CNRS). Je remercie donc leurs responsables respectifs, Michel Pourquet, Éric Silvente et Laurent Falk, pour m'avoir accueillie et permis de réaliser ces travaux dans un cadre privilégié.

Je remercie Valérie Héquet, maître assistant à l'École des Mines de Nantes, et Valérie Keller, directrice de recherche à l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé de Strasbourg, pour avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie Béatrice Biscans, directrice de recherche au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse pour avoir présidé le jury lors de la soutenance de mes travaux de thèse.

Je remercie Michel Lebrun, ingénieur conseil à la CARSAT Auvergne, et Michel Pourquet, directeur de centre à l'INRS, pour avoir apporté leurs regards de préventeurs lors de ma soutenance.

Je remercie Dominique Thomas pour avoir accepté d'être directeur de thèse et pour avoir su recadrer les esprits illuminés.

Je remercie chaleureusement Jean-Claude André pour avoir apporté ces idées lumineuses tout au long de ce projet, pour avoir su poser les questions qui dérangent et pour ses petits-déjeuners scientifiques.

Je remercie sincèrement Fabien Gérardin, qui a impulsé ce projet autour d'une équipe de choc, pour sa disponibilité pour toutes les questions du quotidien mais surtout pour de beaux moments de brainstorming devant le tableau blanc.

J'ai une pensée toute particulière pour Noël Midoux qui s'est lancé dans ce projet avec intérêt. J'aurais aimé qu'il soit encore là aujourd'hui pour voir l'aboutissement de ce travail.

Je remercie également tous les membres du laboratoire qui savent entretenir une ambiance chaleureuse et conviviale, les membres de l'atelier, sans oublier les techniciennes d'ERC.

Je remercie enfin mes amis, en particulier Céline et Alex qui sont passés par là avant moi, ma famille qui a été présente malgré la distance et, bien sûr, mon homme qui connaît mieux que moi mes forces et mes faiblesses.

Table des matières

Table des figures	5
Table des tableaux	8
Nomenclature	10
Introduction générale	13
Chapitre 1. Étude bibliographique	17
<i>Introduction</i>	18
1.1. <i>Le formaldéhyde</i>	19
1.1.1. Propriétés physiques et chimiques	19
1.1.2. Toxicologie et valeurs de référence	20
1.1.3. Données d'exposition	21
1.1.4. Sources dans l'air intérieur et débits d'émission	23
1.1.5. Les principaux composés organiques volatils de l'air intérieur	24
1.2. <i>Le toluène</i>	26
1.2.1. Propriétés physiques et chimiques	26
1.2.2. Toxicologie et valeurs de références	26
1.2.3. Données d'exposition et sources de toluène	27
1.3. <i>L'épuration de l'air intérieur</i>	29
1.3.1. Les épurateurs d'air disponibles sur le marché.....	29
1.3.2. Inventaire des techniques d'épuration	30
1.3.3. Choix technologique et contraintes du secteur tertiaire	34
1.4. <i>L'absorption</i>	36
1.4.1. Les contacteurs.....	36
1.4.2. La solubilité des gaz dans les liquides	38
1.4.3. Le transport de matière.....	38
1.4.3.1. Diffusion moléculaire	38
1.4.3.2. Transferts à l'interface	39
Modèles de transfert	39
Coefficients de transfert	41
1.4.4. Données numériques pour des composés organiques volatils de l'air intérieur	41
1.5. <i>La photocatalyse</i>	43
1.5.1. La réaction de catalyse hétérogène	43
1.5.2. Le mécanisme photocatalytique	44
1.5.3. Le dioxyde de titane	46
1.5.3.1. Propriétés et structures cristallines	46
1.5.3.2. Techniques de dépôt.....	46
1.5.3.3. Toxicité	47
1.5.4. Les paramètres d'influence de la cinétique de dégradation	48
1.5.5. Les modèles cinétiques	50
1.5.6. La dégradation photocatalytique du formaldéhyde	52
1.5.7. La dégradation photocatalytique du toluène.....	53
<i>Conclusion</i>	55

Chapitre 2. Simulation numérique pour une évaluation <i>a priori</i> de l'efficacité d'un épurateur autonome dans un bureau	57
<i>Introduction</i>	58
2.1. <i>Système simulé</i>	58
2.2. <i>Choix d'un modèle de turbulence</i>	59
2.3. <i>Conditions de simulations</i>	61
2.4. <i>Cas de référence</i>	61
2.5. <i>Pièce sans épuration</i>	62
2.6. <i>Influence du positionnement</i>	62
2.7. <i>Influence du débit du réacteur</i>	63
2.8. <i>Influence du débit de ventilation</i>	65
2.9. <i>Influence de l'efficacité propre du réacteur</i>	65
<i>Conclusion</i>	67
Chapitre 3. Dégradation photocatalytique du formaldéhyde par une suspension de TiO₂	69
<i>Introduction</i>	70
3.1. <i>Matériels et méthodes</i>	70
3.1.1. <i>Dispositif expérimental</i>	70
3.1.2. <i>Méthode d'analyse du formaldéhyde en milieu aqueux</i>	71
3.2. <i>Résultats expérimentaux</i>	72
3.2.1. <i>Influence de l'agitation sur la vitesse de dégradation</i>	72
3.2.2. <i>Influence de la température sur la vitesse de dégradation</i>	73
3.2.3. <i>Influence de la teneur en oxygène sur la vitesse de dégradation</i>	73
3.3. <i>Étude cinétique</i>	74
3.3.1. <i>Méthode de calcul de la répartition lumineuse dans le réacteur</i>	74
3.3.2. <i>Conditions expérimentales de l'étude cinétique</i>	76
3.3.3. <i>Résultats expérimentaux de l'étude cinétique</i>	77
3.3.4. <i>Comparaison avec les modèles cinétiques</i>	78
<i>Conclusion</i>	80
Chapitre 4. Dégradation photocatalytique du toluène par une suspension de TiO₂	81
<i>Introduction</i>	82
4.1. <i>Méthode d'analyse du toluène et de ses sous-produits de dégradation en phase liquide</i>	82
4.2. <i>Dispositif expérimental</i>	83
4.3. <i>Mise en évidence de la photocatalyse du toluène</i>	83
4.4. <i>Identification des sous-produits</i>	84
<i>Conclusion</i>	85
Chapitre 5. Dégradation photocatalytique du formaldéhyde dans un réacteur à lit fixe	87
<i>Introduction</i>	88
5.1. <i>Dispositif expérimental</i>	88
5.2. <i>Efficacité du réacteur à lit fixe</i>	90
5.3. <i>Modélisation de l'hydrodynamique du lit</i>	91
5.3.1. <i>Modèle à dispersion</i>	91
5.3.2. <i>Modèle des mélangeurs en cascade</i>	93
5.3.3. <i>Étude en circuit ouvert</i>	93
5.3.4. <i>Étude en circuit fermé</i>	94

5.4. Modélisation du lit avec réaction	97
5.4.1. Bilan de matière avec réaction de surface	97
5.4.2. Répartition lumineuse dans le réacteur	98
5.4.3. Détermination de la cinétique de photocatalyse	100
5.4.4. Influence du débit sur la vitesse de dégradation	102
5.5. Comparaison des cinétiques : TiO_2 en suspension / TiO_2 déposé	103
Conclusion	107
Chapitre 6. Pilote expérimental couplant absorption et photocatalyse	109
Introduction	110
6.1. Absorption du formaldéhyde en continu	110
6.1.1. Méthode d'analyse du formaldéhyde en phase gazeuse.....	110
6.1.2. Dispositif de génération de formaldéhyde en phase gazeuse	111
6.1.3. Dispositif expérimental pour l'absorption du formaldéhyde.....	112
6.1.4. Étude hydrodynamique de la colonne d'absorption.....	112
6.1.5. Efficacité d'absorption	113
6.2. Absorption et dégradation du formaldéhyde en continu	118
6.2.1. Dispositif expérimental	118
6.2.2. Modélisation du couplage absorption-photocatalyse	119
6.2.3. Comparaison des résultats expérimentaux et calculés.....	119
6.2.3.1. Fonctionnement en mode « absorption seule »	119
6.2.3.2. Fonctionnement en mode absorption et dégradation	120
Influence de la concentration en formaldéhyde à l'entrée du pilote.....	121
Influence des paramètres liés au réacteur : charge en TiO_2 et irradiation.....	121
Influence du délai avant la mise en fonctionnement de l'irradiation	123
6.3. Étude de faisabilité pour le bureau « type ».....	124
6.3.1. Dimensionnement du réacteur photocatalytique.....	124
6.3.1.1. Réacteur photocatalytique de géométrie circulaire	125
6.3.1.2. Réacteur photocatalytique de géométrie annulaire.....	128
6.3.2. Dimensionnement de l'absorbeur	130
6.3.3. Épurateur pour un cas réel.....	132
Conclusion	134
Conclusions et perspectives.....	135
Références bibliographiques	139
Annexes	157
Annexe A. Peut-on approfondir les connaissances sur le mécanisme de photocatalyse ?.....	158
A.1. La structure électronique des semi-conducteurs	158
A.2. L'absorption des photons.....	159
A.3. Le devenir des charges photo-générées	160
Conclusion	167
Annexe B. Calcul de l'irradiation dans le réacteur à catalyseur en suspension – Code de calcul....	168
Annexe C. Calcul de l'irradiation dans le réacteur à catalyseur supporté – Code de calcul	170
Annexe D. Dimensionnement d'un absorbeur.....	172
D.1. Débit de liquide.....	172
D.2. Vitesse d'engorgement et diamètre de colonne	173

D.3. Perte de charge	174
D.4. Test du taux de mouillage et surface mouillée	174
D.5. Hauteur de garnissage	174
D.6. Facteur de garnissage	176
Liste des publications	178

Table des figures

Figure 1.1. Répartition des salariés du secteur tertiaire par secteur d'activité.	22
Figure 1.2. Exemple d'étiquetage du niveau d'émission et classes pour les COV totaux et pour le formaldéhyde.	23
Figure 1.3. Schéma de principe de la technologie retenue.	35
Figure 1.4. Technologies de contacteurs gaz-liquide. Phase liquide continue : colonnes à bulles (a), gazo-siphons (b), mélangeurs statiques (c) et hydro-éjecteurs (j). Phase gazeuse continue : colonnes à garnissage (d), colonnes à plateaux perforés (e), colonnes à pulvérisation (f), colonnes à film tombant (g), éjecteurs (h) et venturis (i).	37
Figure 1.5. Représentation des modèles du film (a) et du double film (b).	39
Figure 1.6. Les étapes classiques d'une réaction de catalyse hétérogène.	43
Figure 1.7. Principe de la photocatalyse sur un grain de semi-conducteur.	44
Figure 1.8. Influence des principaux paramètres sur la vitesse de dégradation photocatalytique. (a) masse de catalyseur, (b) longueur d'onde du rayonnement, (c) concentration en polluant à dégrader, (d) flux lumineux et (e) température.	48
Figure 1.9. Mécanisme réactionnel de la dégradation du toluène (Baltaretu et al., 2008 ; d' Hennezel et al., 1998). Formation du benzaldéhyde (a), de l'alcool benzylique (b), de l'acide benzoïque (c) et de produits cycliques secondaires (d).	54
Figure 2.1. Géométrie de la pièce simulée avec le réacteur placé en position P1 (a) et plan des trois positions de réacteur possibles (b).	59
Figure 2.2. Lignes de courant colorées en fonction de la vitesse ($m s^{-1}$) dans le plan vertical $z = 1,5 m$ (a) et champs de concentration en formaldéhyde ($\mu g m^{-3}$) dans le plan horizontal à 1 m du sol (b) ($Q_V = 41 m^3 h^{-1}$).	62
Figure 2.3. Concentration moyenne en formaldéhyde et abattement pour les trois positions P1, P2 et P3 ($Q_V = Q_G = 41 m^3 h^{-1}$, $E_G = 0,75$).	63
Figure 2.4 Champs de concentration en formaldéhyde ($\mu g m^{-3}$) dans le plan vertical passant par le réacteur pour les positions P1, P2 et P3 ($Q_V = Q_G = 41 m^3 h^{-1}$, $E_G = 0,75$).	63
Figure 2.5. Concentration moyenne en formaldéhyde et abattement en fonction du débit du réacteur (Réacteur en P3, $Q_V = 41 m^3 h^{-1}$, $E_G = 0,75$).	64
Figure 2.6. Champs de vitesse ($m s^{-1}$) dans le plan vertical passant par le réacteur (a) et champs de concentration en formaldéhyde ($\mu g m^{-3}$) dans le plan horizontal à 1 m du sol (b). (Réacteur en P3, $Q_V = 41 m^3 h^{-1}$, $E_G = 0,75$).	64
Figure 2.7. Concentration moyenne en formaldéhyde et abattement en fonction du débit de ventilation (Réacteur en P3, $Q_G = 41 m^3 h^{-1}$, $E_G = 0,75$).	65
Figure 2.8. Abattement en fonction de l'efficacité propre du réacteur pour différentes conditions de débit.	66
Figure 3.1. Dispositif expérimental : (1) lampes, (2) réacteur, (3) agitateur.	70
Figure 3.2. Spectre d'émission de la lampe UV-A (-) et spectre de transmission du verre borosilicaté d'épaisseur $1 \cdot 10^{-3} m$ (--) (Rubin, 1985).	71
Figure 3.3. Mécanisme réactionnels. (A) Réaction de Hantzsch (B) Utilisation de l'acéto-acétanilide pour la détection du formaldéhyde	71
Figure 3.4. Influence de l'agitation sur la vitesse de dégradation ($C_0 = 3,3 \cdot 10^{-2} mol m^{-3}$, $V = 2,5 \cdot 10^{-4} m^3$, $c_{TiO_2} = 100 g m^{-3}$).	72
Figure 3.5. Influence de la température sur la vitesse de dégradation ($C_0 = 3,3 \cdot 10^{-2} mol m^{-3}$, $V = 2,5 \cdot 10^{-4} m^3$, $c_{TiO_2} = 100 g m^{-3}$).	73
Figure 3.6. Influence de la teneur en oxygène - Points expérimentaux et régressions ($C_0 = 3,3 \cdot 10^{-2} mol L^{-1}$, $V = 2,0 \cdot 10^{-4} m^3$, $c_{TiO_2} = 100 g m^{-3}$, débit de bullage $0,5 L min^{-1}$).	74

Figure 3.7. Définition du repère pour le calcul de la répartition lumineuse dans le réacteur.....	74
Figure 3.8. Détermination du coefficient d'extinction de la suspension de TiO_2	76
Figure 3.9. Irradiation (W m^{-2}) au niveau de la surface (a) et dans le plan (Oxy) passant par le centre du réacteur (b) (cf. figure 3.7).	77
Figure 3.10. Évolution du rapport C/C_0 au cours du temps pour différentes concentrations initiales (a) configuration 1, (b) configuration 2.	78
Figure 3.11. Vitesses de dégradation initiales expérimentales dans les configurations 1 et 2.....	78
Figure 4.1. Réacteur pour la dégradation du toluène en système fermé.	83
Figure 4.2. Évolution du rapport C/C_0 en fonction du temps. Configuration A : $C_0 = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$, $c_{\text{TiO}_2} = 100 \text{ g m}^{-3}$ et UV-A. Configuration B : $C_0 = 0,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$, sans TiO_2 , sans UV-A.....	84
Figure 5.1. Dispositif expérimental : (1) réacteur à lit fixe, (2) lampe, (3) réservoir.....	88
Figure 5.2. Évolution du rapport C/C_0 au cours du temps pour différentes concentrations initiales... ..	90
Figure 5.3. Évolution du rapport C/C_0 au cours du temps pour différents niveaux d'irradiation. ($C_0 = 1,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol m}^{-3}$)	90
Figure 5.4. Évolution du rapport C/C_0 au cours du temps pour différents débits de liquide. ($C_0 = 1,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol m}^{-3}$).	91
Figure 5.5. Schéma d'une cascade de mélangeurs.	93
Figure 5.6. Distributions des temps de séjour modélisées et expérimentales en sortie de colonne. ...	96
Figure 5.7. Signaux expérimentaux et modélisés en sortie de la colonne en circuit fermé.	96
Figure 5.8. Définition du repère pour le calcul de la répartition lumineuse dans le réacteur.....	99
Figure 5.9. Détermination du coefficient d'extinction du garnissage imprégné.	99
Figure 5.10. Répartition lumineuse (W m^{-2}) dans le réacteur pour un coefficient d'extinction du garnissage de 66 m^{-1} (lot A).....	100
Figure 5.11. Comparaison des résultats expérimentaux (marqueurs) et du modèle (lignes) pour différentes concentrations initiales (a) et irradiations (b).	102
Figure 5.12. Influence du flux lumineux moyen sur le taux de dégradation à 1 h.....	102
Figure 5.13. Évolution de la concentration en sortie pour différents débits.	103
Figure 5.14. Comparaison des lois cinétiques optimisées en fonction de la concentration initiale ($I = 41 \text{ W m}^{-2}$) et en fonction de l'irradiation ($C = 1,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol m}^{-3}$).	105
Figure 6.1. Montage expérimental pour le prélèvement du formaldéhyde en phase gazeuse.....	110
Figure 6.2. Influence du débit de prélèvement sur la quantité récupérée dans les laveurs (A : amont, B : aval).	111
Figure 6.3. Système de génération du formaldéhyde en phase gazeuse (PFA : paraformaldéhyde).	111
Figure 6.4. Stabilité de la génération de formaldéhyde (Masse de PFA : 1 g, débit de génération : $0,2 \text{ L min}^{-1}$, débit de dilution 4 L min^{-1}).	111
Figure 6.5. Dispositif expérimental pour l'absorption à contre-courant.	112
Figure 6.6. Efficacité d'absorption en fonction du débit de liquide (a) et du débit de gaz (b).	114
Figure 6.7. Estimation du produit $K_G^0 \times a_0$ ($\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-3}$) en fonction des vitesses des phases liquides (a) et gazeuses (b) pour les trois modèles. (1 : deux phases piston, 2 : liquide RPA et gaz piston, 3 : deux phases RPA).	115
Figure 6.8. Surface spécifique efficace en fonction des vitesses en phase liquide et en phase gazeuse calculée avec la corrélation de Weisman et Bonilla (1950).	116
Figure 6.9. Coefficient de transfert global estimé en fonction des vitesses de chacune des phases.	117
Figure 6.10. Dispositif expérimental continu pour l'absorption et la photocatalyse en continu (1 : réacteur photocatalytique, 2 : colonne d'absorption).	118
Figure 6.11. Principe de fonctionnement du programme « Pilote ».	119

Figure 6.12.Évolution des concentrations en phase gazeuse en entrée et sortie de la colonne d'absorption (a) et en phase liquide (b) pour l'expérience et pour le modèle.	120
Figure 6.13. Évolution de la concentration en formaldéhyde dans la phase liquide au cours du temps (b) pour différentes concentrations en phase gazeuse à l'entrée de la colonne d'absorption (a).	121
Figure 6.14. Évolution des concentrations en phase gazeuse en entrée et sortie de la colonne d'absorption (a) et en phase liquide (b) pour l'expérience et pour le modèle pour deux lots de garnissage.....	122
Figure 6.15. Évolution des concentrations en phase gazeuse en entrée et sortie de la colonne d'absorption (a) et en phase liquide (b) pour différents niveaux d'irradiation.	122
Figure 6.16. Évolution des concentrations en phase gazeuse en entrée et sortie de la colonne d'absorption (a) et en phase liquide (b) pour le modèle pour différents délais de mise en fonctionnement de l'irradiation.	123
Figure 6.17. Évolution des concentrations en phase gazeuse en entrée et sortie de la colonne d'absorption (a) et en phase liquide (b) pour l'expérience et pour le modèle pour différents délais de mise en fonctionnement de l'irradiation.	124
Figure 6.18. Principe de fonctionnement du programme « Pièce ».	125
Figure 6.19. Répartition lumineuse dans le réacteur circulaire décrit au tableau 6.2.....	126
Figure 6.20. Concentration en formaldéhyde dans l'air de la pièce et dans la phase liquide du pilote (absorption à 1h, irradiation à 1 h ou 2 h).	126
Figure 6.21. Concentration en formaldéhyde dans l'air de la pièce et dans la phase liquide du pilote ($Q_V = Q_G = 20$ ou $41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, absorption et irradiation à 1 h).....	127
Figure 6.22. Concentration en formaldéhyde dans l'air de la pièce et dans la phase liquide du pilote ($Q_V = 20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $Q_G = 20$ ou $41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, absorption et irradiation à 1 h).	128
Figure 6.23. Schéma des réacteurs à géométrie circulaire et annulaire.	128
Figure 6.24. Concentration en formaldéhyde dans l'air de la pièce et dans la phase liquide du pilote ($Q_V = 20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $Q_G = 41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, absorption et irradiation à 1 h).	129
Figure 6.25. Répartition lumineuse dans le réacteur annulaire.....	130
Figure 6.26. Schéma d'un épurateur avec réacteur photocatalytique et absorbeur de type annulaire.	131
Figure 6.27. Design possible de l'épurateur avec un réacteur photocatalytique et un absorbeur de type annulaire (caractéristiques cf. tableau 6.4).	133
Figure A.1. Remplissage des bandes d'énergie.	158
Figure A.2. Spectre d'absorption d'un film de TiO_2 de forme cristalline anatase (Kurita et al., 2006).....	159
Figure A.3. Description des niveaux d'énergie au sein d'un catalyseur en masse et sous forme nanoparticulaire.	161
Figure A.4. Devenir possible des paires électrons/trous. (a) recombinaison, (b) réaction en surface.	164
Figure A.5. Algorithme de Monte-Carlo pour la détermination de la probabilité de réaction.....	166
Figure A.6. Probabilité de réaction en surface en fonction de la distance initiale entre l'électron et le trou.	167
Figure D.1. Schéma de la colonne d'absorption à contre-courant	172

Table des tableaux

Tableau 1.1. Propriétés physiques du formaldéhyde (Bonnard et al., 2008).	19
Tableau 1.2. Niveaux d'exposition et actions à mettre en œuvre selon le HCSP (2009).	21
Tableau 1.3. Bilan des facteurs d'émission de formaldéhyde mesurés par le CSTB et le FCBA dans le cadre de la saisine AFSSET (2009). (< LQ : mesure inférieure à la limite de quantification).	24
Tableau 1.4. Concentration moyenne et facteur d'émission pour différents COV. ^(a) (Mosqueron et Nedellec, 2002). ^(b) (Wu et al., 2011).	25
Tableau 1.5. Propriétés physiques du toluène (Bonnard et al., 2012).	26
Tableau 1.6. Concentration en toluène mesurée dans différents lieux par Kim et al. (2001).	27
Tableau 1.7. Facteurs d'émission de matériaux d'ameublement (Shinohara et al., 2009).	28
Tableau 1.8. Principales technologies utilisées pour épurer l'air.	29
Tableau 1.9. Données constructeurs de fonctionnement pour six épurateurs commerciaux.	30
Tableau 1.10. Analyses SWOT des différentes méthodes d'épuration recensées.	32
Tableau 1.11. Ordres de grandeurs des coefficients k_G et k_L pour différents contacteurs (Roustan, 2003).	41
Tableau 1.12. Propriétés physico-chimiques de cinq COV (Roustan, 2003).	42
Tableau 1.13. Mécanisme photocatalytique simplifié.	45
Tableau 1.14. Principales lois cinétiques utilisées en photocatalyse.	51
Tableau 1.15. Sous-produits de la dégradation du toluène par photocatalyse.	54
Tableau 2.1. Études et modèles de turbulence pour la prédiction des écoulements de l'air dans un environnement clos.	60
Tableau 3.1. Conditions expérimentales et irradiances calculées pour les deux configurations.	77
Tableau 3.2. Modèles de lois cinétiques utilisées dans ces travaux et paramètres optimaux (C_0 comprise entre $3 \cdot 10^{-2}$ et $3 \cdot 10^{-1} \text{ mol m}^{-3}$, I compris entre $3 \cdot 10^{-5}$ et $1 \cdot 10^{-4} \text{ E s}^{-1} \text{ m}^{-2}$).	79
Tableau 4.1. Conditions analytiques pour le toluène et le benzène.	82
Tableau 5.1. Caractéristiques des garnissages vierges et imprégnés.	89
Tableau 5.2. Temps de séjour moyen et écart-type pour les DTS expérimentales et modélisées.	95
Tableau 5.3. Irradiances calculées et flux lumineux absorbés pour les quatre configurations.	100
Tableau 5.4. Modèles de lois cinétiques utilisées dans ces travaux et paramètres optimaux.	101
Tableau 5.5. Modèles cinétiques et paramètres optimisés pour les deux catalyseurs.	104
Tableau 6.1. Conditions expérimentales pour l'étude hydrodynamique de la colonne d'absorption.	113
Tableau 6.2. Principaux paramètres des programmes « Pièce » et « Pilote » pour un réacteur circulaire.	125
Tableau 6.3. Principaux paramètres des programmes « Pièce » et « Pilote » pour un réacteur annulaire.	129
Tableau 6.4. Caractéristiques techniques de l'épurateur optimisé.	132
Tableau A.1. Mécanisme de génération des charges simplifié (R1) et détaillé (R1.1 à R1.12) (Kestell et DeLorey, 2010).	161
Tableau D.1. Expression de la hauteur de colonne à partir des bilans de matière dans chaque phase.	175
Tableau D.2. Corrélations pour le calcul du coefficient de transfert local côté gaz et de la surface spécifique efficace.	176

Tableau D.3. Caractéristiques des garnissages en vrac usuels (d dimension du garnissage, a surface volumique, e épaisseur de paroi, F facteur de garnissage, ε porosité, N nombre d'éléments par unité de volume, ρ masse volumique apparente) (Roustan et al., 1999)..... 177

Nomenclature

a	$m^2 m^{-3}$	surface volumique
a_s, a_v, a_w	voir texte	paramètres des modèles cinétiques de photocatalyse
b	$m^2 W^{-1}$	paramètre des modèles cinétiques de photocatalyse
c	$m s^{-1}$	vitesse de la lumière
C	$mol m^{-3}$	concentration molaire
C_0	$mol m^{-3}$	concentration initiale
C_G	$mol m^{-3}$	concentration en phase gazeuse
C_L	$mol m^{-3}$	concentration en phase liquide
C_p	$mol m^{-3}$	concentration en sortie du piston
C_R	$mol m^{-3}$	concentration en sortie du réacteur
C_T	$mol m^{-3}$	concentration en sortie du réservoir
C_{TiO_2}	$g m^{-3}$	concentration en TiO_2
$\langle C \rangle$	$\mu g m^{-3}$	concentration moyenne
D	$m^2 s^{-1}$	coefficient de diffusion
d	m	distance
d	$m^3 mol^{-1}$	paramètre des modèles cinétiques de photocatalyse
D	m	diamètre
D	$m^2 s^{-1}$	coefficient de dispersion
D_e	$m^2 s^{-1}$	diffusion effective
D_m	$m^2 s^{-1}$	diffusion moléculaire
d_p	m	dimension caractéristique
d_{TiO_2}	$g m^{-2}$	densité de TiO_2
e	m	épaisseur
E		distribution des temps de séjour
E_g	eV	gap énergétique
E_G		efficacité propre de l'épurateur, efficacité d'absorption
F	$m^2 m^{-3}$	facteur de garnissage
F_e	$\mu g m^{-2} h^{-1}$	débit d'émission
f_e		fraction de résistance externe
G	$mol s^{-1}$	débit molaire de la phase liquide
G_M	$kg s^{-1} m^{-2}$	débit massique spécifique
h	J s	constante de Planck $h = 6,626 \cdot 10^{-34} J s$
H_{cc}		constante de Henry
H_{cp}	$mol m^{-3} Pa^{-1}$	constante intrinsèque de Henry
H_{cp}^*	$mol m^{-3} Pa^{-1}$	constante apparente de Henry
H_{pc}	$Pa m^3 mol^{-1}$	constante de Henry
H_{px}	Pa	constante de Henry
I	$W m^{-2}$	irradiance
J		paramètre du modèle à cascade
k_{ads}	s^{-1}	constante d'adsorption
K_{ads}, K_i	$m^3 mol^{-1}$	constante d'équilibre d'adsorption
k_{des}	s^{-1}	constante de désorption
k_G	$m s^{-1}$	coefficient de transfert local phase gazeuse
K_G	$m s^{-1}$	conductance globale de transfert

k_G^0	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$	coefficient de transfert local phase gazeuse
K_G^0	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$	conductance globale de transfert
k_{hyd}	s^{-1}	constante d'hydratation du formaldéhyde
K_{hyd}		constante d'équilibre d'hydratation
k_L	m s^{-1}	coefficient de transfert local phase liquide
K_L	m s^{-1}	conductance globale de transfert
k_L^0	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$	coefficient de transfert local phase liquide
K_L^0	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$	conductance globale de transfert
k_r	$\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$	constante de réaction
L	m	longueur caractéristique
L	mol s^{-1}	débit molaire de la phase liquide
L_M	$\text{kg s}^{-1} \text{m}^{-2}$	débit massique spécifique
m		coefficient de partage
m		paramètre des modèles cinétiques de photocatalyse
M	g mol^{-1}	masse molaire
M_L	g mol^{-1}	masse molaire de la phase liquide
n		paramètre des modèles cinétique de photocatalyse
p	Pa	pression partielle
P	Pa	pression totale
P		critère du modèle à dispersion
Pe		nombre de Péclet
Pe_m		nombre de Péclet moléculaire
Q	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$	débit
Q_G	$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$	débit de l'épurateur
Q_V	$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$	débit de ventilation
R	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	constante des gaz parfaits
r	m	rayon
\bar{r}	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$	vitesse apparent globale
r_a	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$	vitesse spécifique superficielle
Re		nombre de Reynolds
r_s	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$	vitesse surfacique
r_v	$\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$	vitesse volumique
r_w	$\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$	vitesse spécifique massique
S	m^2	surface
Sc		nombre de Schmidt
T	K	température
t	s	temps
\bar{t}_s	s	temps de séjour moyen
u	m s^{-1}	vitesse
u_0	m s^{-1}	vitesse en fût vide
V	m^3	volume
V_m	m^3	volume mort
V_R	m^3	volume du réacteur
x		titre molaire en phase liquide
x	m	coordonnée dans le repère (x, y, z)
y		titre molaire en phase gazeuse

y	m	coordonnée dans le repère (x, y, z)
y, y_{stat}		signal
z	m	coordonnée dans le repère (x, y, z)
Z	m	hauteur de colonne
δ		fonction Dirac
ΔP	Pa	perte de charge
Δt	s	pas de temps
ε		porosité
ε_G	m^{-1}	coefficient d'extinction du garnissage
ε_S	m^{-1}	coefficient d'extinction de la suspension
λ	m	longueur d'onde
μ	$kg\ m^{-1}\ s^{-1}$	viscosité dynamique
μ_n	s^n	moment d'ordre n
ν	s^{-1}	fréquence
ϕ	$mol\ s^{-1}\ m^{-2}$	flux molaire spécifique
ϕ	$mol\ s^{-1}\ m^{-3}$	flux de transfert
φ		module de thiele
ρ	$kg\ m^{-3}$	masse volumique
ρ_{app}	kgm^{-3}	masse volumique apparente
ρ_L	$kg\ m^{-3}$	masse volumique de la phase liquide
σ^2	s^2	variance
τ	s	temps de passage
τ_p		tortuosité
τ_p	s	temps de passage dans le piston
τ_R	s	temps de passage dans le réacteur
τ_T	s	temps de passage dans le réservoir

Introduction générale

Nous passons 80 % de notre temps dans des espaces clos, que ce soient des lieux privés (habitation individuelle ou collective, véhicule), professionnels (bureaux et commerces) ou accueillant du public (écoles, hôpitaux, transports, etc.). L'air y est de plus en plus confiné du fait du contexte économique actuel. L'amélioration de l'isolation et la maîtrise du taux de renouvellement de l'air sont devenues des enjeux importants dans la préservation des ressources énergétiques.

Nous sommes, à ce titre, tous exposés à une variété de polluants présents dans l'air intérieur. De nombreux liens ont été établis entre l'exposition à certains de ces polluants et des effets sur la santé. La responsabilité de la fumée de tabac ou du radon dans la survenue de cancers a été démontrée. Le monoxyde de carbone, résultant d'une combustion incomplète, est responsable d'une centaine de décès chaque année en France. La présence de moisissures liée à une humidité excessive, ou d'acariens provoque des réactions allergiques et des problèmes respiratoires. De nombreux composés organiques volatils (COV) sont à l'origine d'irritations oculaires et respiratoires. Parmi ces composés, le benzène et le formaldéhyde sont classés « cancérogènes certains » pour l'Homme. Enfin, la combinaison de polluants, associée à des facteurs environnementaux (renouvellement d'air trop faible, luminosité insuffisante, bruit, etc.) et à des facteurs socio-organisationnels (stress, travail passif, manque d'intérêt professionnel, difficultés relationnelles, etc.) serait responsable de la survenue du syndrome des bâtiments malsains (ou SBS, « Sick Building Syndrome »). Il se définit comme un ensemble de symptômes non spécifiques touchant la peau, les muqueuses, le système respiratoire et le système nerveux central. Les symptômes sont bénins et peuvent survenir de manière isolée ou en association.

Les sources de la pollution de l'air intérieur sont multiples. L'air extérieur, les matériaux de construction, d'ameublement, de décoration, les produits d'entretien et de bricolage, les appareils à combustion et les activités humaines sont les principales causes de la pollution intérieure. Pour améliorer la qualité de l'air intérieur, la première solution consiste à limiter les sources de polluants. Il est aujourd'hui possible, grâce à l'étiquetage européen mis en place en 2012, de choisir des matériaux moins émissifs de COV pour la construction et la décoration. L'air extérieur étant, en général, moins pollué que l'air intérieur, la seconde solution consiste à renouveler de manière régulière l'air des lieux de vie par une aération manuelle, une ventilation naturelle ou mécanique. Enfin, lorsque ces deux solutions ont été mises en œuvre et que la pollution reste élevée, l'épuration de l'air peut constituer une méthode pour améliorer la qualité de l'air intérieur.

Il existe sur le marché deux types de technologies permettant l'épuration de l'air intérieur. La première technique consiste à installer, dans une ventilation générale, un système qui purifie l'air en filtrant mécaniquement les particules, en retenant par adsorption les composés chimiques ou encore en neutralisant les micro-organismes sous irradiation aux rayonnements ultraviolets (UV-C). Des procédés identiques peuvent également être intégrés dans des épurateurs autonomes. Ces appareils, destinés à traiter l'air d'une seule pièce, constituent une seconde technique, plus souple à utiliser, pour améliorer la qualité de l'air. En pratique, la difficulté réside dans la conception d'un épurateur qui dispose à la fois d'un débit suffisamment important pour avoir un impact sur la qualité de l'air et d'une efficacité élevée sur les polluants cibles. L'efficacité de certains appareils, qui fonctionnent par dégradation des composés chimiques, a été remise en question. En particulier, lorsque le temps de passage de l'air dans l'appareil est trop court, la dégradation des polluants cibles est parfois incomplète et entraîne l'émission de composés secondaires qui se retrouvent dans l'air intérieur.

L'enjeu des travaux de cette thèse est de proposer, par une approche scientifique, une solution de prévention des risques liés à la présence de composés chimiques dans l'air intérieur. Parmi ces polluants, le formaldéhyde, composé cancérigène, est régulièrement présent dans l'air des immeubles de bureau à des concentrations supérieures aux valeurs recommandées par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI). Ainsi, le cas de la pollution au formaldéhyde dans le secteur tertiaire, sert de cadre à cette étude de faisabilité. L'objectif de ces travaux est de concevoir un procédé d'épuration, propre, sûr et capable d'éliminer les traces de formaldéhyde de l'air intérieur. La solution proposée doit permettre de réduire significativement la concentration en formaldéhyde dans l'air intérieur, tout en respectant les contraintes du secteur tertiaire liées aux bruits ou au confort thermique par exemple.

Le premier chapitre de ce manuscrit s'intéresse à la problématique de la présence de composés organiques volatils dans l'air intérieur. L'étude bibliographique se concentre ensuite sur la recherche d'une technologie permettant l'élimination des polluants primaires de l'air d'un bureau, sans émission de composés secondaires. Afin de proposer un système en accord avec les fondamentaux du développement durable, la technologie retenue doit permettre, à la fois, le piégeage et la dégradation des polluants majeurs et mineurs. Après une évaluation des différentes technologies possibles, l'absorption couplée à la photocatalyse en phase liquide semble la solution la plus satisfaisante.

Les dispositifs d'épuration autonomes présentent l'avantage de s'adapter à tous les types de locaux qu'ils soient non ventilés, ventilés naturellement ou mécaniquement. L'étape suivante de ces travaux consiste à étudier la pertinence de la mise en place d'un tel dispositif dans l'air intérieur. Dans le second chapitre, la simulation numérique des écoulements d'air dans un bureau est utilisée pour évaluer l'efficacité *a priori* d'un épurateur autonome. Cette étude permet de déterminer les paramètres de l'épurateur (débit et efficacité propre) pour lesquels la concentration en polluant dans la pièce est significativement diminuée.

La photocatalyse est une technique d'oxydation qui a montré son efficacité sur un large panel de polluants. Cependant, il s'agit d'un processus non sélectif et susceptible, dans certaines conditions, de générer des sous-produits lors de la dégradation de molécules complexes. De plus, de nombreuses zones d'ombre subsistent quant à son mécanisme détaillé. Étant donné la complexité du phénomène photocatalytique, il est étudié, dans ces travaux, de manière découplée de l'étape d'absorption. Le troisième chapitre se focalise sur la mise en évidence des paramètres d'influence de la cinétique lors de la photocatalyse du formaldéhyde en phase liquide. La détermination d'un modèle cinétique constitue un élément essentiel pour la conception d'un épurateur photocatalytique.

Après avoir démontré la possibilité de dégrader efficacement le formaldéhyde par photocatalyse, l'étape suivante, présentée au chapitre 4, consiste à tester la dégradation par photocatalyse du toluène. La dégradation de ce polluant de l'air intérieur, plus complexe et plus stable que le formaldéhyde, renseigne aussi sur les limites du processus retenu. En opérant en système fermé, il est possible de dégrader par photocatalyse des molécules complexes et leurs sous-produits. L'avantage de l'utilisation d'une phase liquide qui permet l'accumulation des polluants, sera alors mis en évidence par rapport au traitement direct de l'air ambiant.

Pour pallier l'éventuelle émission de particules de catalyseur dans l'air, un garnissage composé d'anneaux Raschig imprégnés de dioxyde de titane est conçu. Dans le chapitre 5, son efficacité est

évaluée dans un réacteur à lit fixe. Afin d'obtenir la loi cinétique, ce réacteur nécessite le développement d'un modèle qui tient compte à la fois de l'hydrodynamique du système, du transfert de matière au sein de la phase liquide et de la dégradation photocatalytique à la surface du catalyseur.

Dans le dernier chapitre, ce réacteur photocatalytique à lit fixe est ensuite couplé à une colonne d'absorption afin de constituer un épurateur pilote capable de dégrader un flux continu de formaldéhyde. Son efficacité pour traiter l'effluent généré à l'échelle du laboratoire sera comparée à celle prédite par le modèle mathématique. La dernière étape de ces travaux consiste à examiner la faisabilité d'un épurateur fonctionnant de manière analogue au pilote de laboratoire pour l'épuration de l'air en situation réelle. L'épurateur dimensionné à partir des modèles développés se révèle avoir un encombrement réduit, compatible avec son utilisation dans un bureau. Un appareil efficace, compact, suffisamment silencieux et au design attractif peut constituer un avantage pour que cette solution d'épuration de l'air soit acceptée et adoptée par les utilisateurs.

Chapitre 1. Étude bibliographique

Introduction

La première partie de ce chapitre est consacrée à la problématique liée à la présence de formaldéhyde dans l'air intérieur des lieux d'habitat et de travail. Les propriétés physico-chimiques et toxicologiques du formaldéhyde en font un composé organique volatil (COV) dont la prévention est hautement prioritaire. Les données d'exposition montrent que les concentrations dans les lieux de vie et de travail dépassent régulièrement les valeurs recommandées. Les salariés du secteur tertiaire, estimé à près de 19,6 millions, sont particulièrement concernés.

L'air intérieur contient un éventail de composés chimiques aux propriétés variées et aux risques variables. L'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) a recensé dans ce spectre général 5 polluants hautement prioritaires, dont le formaldéhyde, et 16 polluants très prioritaires (Almérés, 2010). Parmi ces dernières, la présence de toluène dans l'air des bâtiments qui est très influencée par les activités humaines, notamment la circulation automobile. Le toluène, aux propriétés physico-chimiques très éloignées du formaldéhyde, est sélectionné comme « polluant complémentaire de référence » afin d'évaluer la solution technologique retenue sur un polluant complexe.

Dans une troisième partie, les technologies capables d'éliminer les polluants de l'air, en particulier le formaldéhyde, sont répertoriées. L'analyse des points forts et des faiblesses de chaque méthode permet, en tenant également compte des contraintes liées au secteur tertiaire, de choisir une technologie parmi les plus adaptées pour la conception d'un dispositif d'épuration efficace. Le choix se porte sur un dispositif autonome, en complément d'une ventilation naturelle ou mécanique, dont le fonctionnement est basé sur le principe de l'absorption et la photocatalyse en phase liquide.

Enfin, un état de l'art détaillé sur les technologies d'absorption et de photocatalyse est réalisé. Cette recherche bibliographique met en avant les paramètres clés à prendre en compte pour le dimensionnement d'un dispositif autonome. Si l'absorption est une opération bien maîtrisée techniquement, la difficulté réside dans l'optimisation d'un système d'absorption qui soit, d'une part compatible avec l'étape de photocatalyse et, d'autre part, en adéquation avec les contraintes du secteur tertiaire.

1.1. Le formaldéhyde

Le formaldéhyde, également appelé méthanal ou aldéhyde formique (n° CAS : 50-00-0, H-CH=O), est un composé chimique utilisé pour ses propriétés désinfectantes et comme intermédiaire de synthèse pour l'industrie chimique et pharmaceutique. Il entre dans la composition de résine pour l'industrie du bois, notamment dans la fabrication de panneaux de contreplaqués, d'agglomérés et de stratifiés.

1.1.1. Propriétés physiques et chimiques

À température ambiante, le formaldéhyde est un gaz incolore, d'odeur piquante et suffocante. Il est très soluble dans l'eau et dans les solvants polaires tels que l'éthanol et l'acétone. Ses principales caractéristiques physiques sont présentées dans le tableau 1.1.

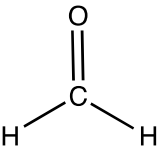
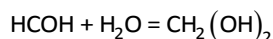
	Masse molaire	30,03 g mol ⁻¹
	Point de fusion	-92 °C ; -118 °C
	Point d'ébullition	-20 à 19°C
	Densité	0,816 à -20 °C
	Densité de vapeur (air = 1)	1,04-1,06
	Tension de vapeur	517-519 kPa à 25 °C
	Température d'auto-inflammation	424 °C
	Limites d'inflammabilité (% en volume dans l'air)	
	limite inférieure	7 %
	limite supérieure	73 %
Conversion	à 25 °C, 1 ppm = 1,23 mg m ⁻³	

Tableau 1.1. Propriétés physiques du formaldéhyde (Bonnard et al., 2008).

En solution aqueuse, le formaldéhyde est en équilibre avec sa forme hydratée, le méthanediol (ou méthylène glycol) selon la réaction suivante :



Winkelman et al. (2002) ont étudié la variation de la constante d'hydratation, k_{hyd} , et de la constante d'équilibre d'hydratation du formaldéhyde, K_{hyd} , en fonction de la température, entre 293 et 333 K (cf. E 1.1 et E 1.2).

$$K_{hyd} = \frac{[\text{CH}_2(\text{OH})_2]}{[\text{HCOH}]_{aq}} = \exp\left(\frac{3769}{T} - 5,494\right) \quad (\text{E 1.1})$$

$$k_{hyd} (\text{s}^{-1}) = 2,04 \times 10^5 \times \exp\left(\frac{2936}{T}\right) \quad (\text{E 1.2})$$

Soit à 25°C, $K_{hyd} = 1271$ et $k_{hyd} = 10,8 \text{ s}^{-1}$. L'hydratation rapide du formaldéhyde a pour conséquence une forte solubilité de celui-ci.

La constante de Henry intrinsèque est définie comme le rapport entre la concentration en phase aqueuse et la pression partielle en phase gazeuse, p , (cf. E 1.3). Pour le formaldéhyde qui subit une hydratation rapide, la constante de Henry apparente est fréquemment utilisée (cf. E 1.4). Les constantes de Henry intrinsèques et apparentes et la constante d'hydratation sont reliées par l'équation E 1.5.

$$\text{Constante intrinsèque de Henry } H_{cp} \left(\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1} \right) = \frac{[\text{HCOH}]_{aq}}{p} \quad (\text{E 1.3})$$

$$\text{Constante apparente de Henry } H_{cp}^* \left(\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1} \right) = \frac{[\text{HCOH}]_{aq} + [\text{CH}_2(\text{OH})_2]}{p} \quad (\text{E 1.4})$$

$$H_{cp}^* = H_{cp} (1 + K_{hyd}) \quad (\text{E 1.5})$$

Betterton et Hoffmann (1988) proposent une valeur de la constante de Henry apparente de $29,3 \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ à 25°C . La constante de Henry intrinsèque vaut alors $2,31 \cdot 10^{-2} \text{ mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$ à 25°C . Cette valeur de la constante de Henry a été validée par des travaux plus récents (Oancea, 2010). Dans la suite de ces travaux, le terme « formaldéhyde » désigne l'ensemble des formes non-hydratées et hydratées du formaldéhyde. La constante de Henry apparente sera utilisée pour calculer la répartition de celui-ci entre les phases liquides et gazeuses.

1.1.2. Toxicologie et valeurs de référence

Le formaldéhyde est un composé très irritant et allergisant pour la peau, le nez, la gorge et les yeux (IARC, 2006). Très volatil, il s'absorbe facilement à la surface des voies respiratoires, principalement dans leur partie supérieure. Le formaldéhyde réagit de façon rapide et quasi complète avec les différents composants organiques des cellules avec lesquelles il entre en contact (protéines, lipides ou acides nucléiques). Les vapeurs, à des concentrations comprises entre 1 et 3 ppm (soit entre $1,2$ et $3,6 \text{ mg m}^{-3}$), provoquent une irritation sensorielle transitoire et réversible des yeux et des voies respiratoires (nez et gorge) (Bonnard et al., 2008). À des concentrations supérieures, l'irritation s'étend à la trachée et aux bronches. Par contact cutané, le formaldéhyde peut provoquer des réactions irritatives ou allergiques.

En 2004, le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) a classé le formaldéhyde dans le groupe 1 des agents cancérigènes pour l'Homme. L'apparition des tumeurs, principalement au niveau du naso-pharynx, semble liée à la prolifération cellulaire en réponse aux effets irritants chroniques. Pour l'Union Européenne, le formaldéhyde était classé jusqu'à maintenant cancérigène catégorie 3 (effets cancérigènes possible). À partir de 2015, la classification du formaldéhyde en CMR catégorie 1b (substance dont le potentiel cancérigène pour l'être humain est supposé) prendra effet (Union Européenne, 2008).

Le formaldéhyde est un des Composés Organiques Volatils (COV) mis en cause dans la survenue du syndrome des bâtiments malsains (ou SBS, « Sick Building Syndrome ») (Kim et al., 2002). Ce syndrome des bâtiments malsains se définit comme un ensemble de symptômes non spécifiques touchant la peau, les muqueuses, le système respiratoire et le système nerveux central. Les symptômes sont normalement bénins et peuvent survenir de manière isolée ou en association. Les origines générales du SBS sont le résultat de la combinaison complexe de facteurs environnementaux tels que la présence de COV, de monoxyde de carbone, de microorganismes, un renouvellement d'air trop faible, une luminosité insuffisante, le bruit, etc. et de facteurs socio-organisationnels (stress, travail passif, manque d'intérêt professionnel, difficultés relationnelles, etc.).

Les Valeurs Limites d'Exposition Professionnelle (VLEP) françaises pour le formaldéhyde ont été attribuées en 1993 dans une circulaire de la Direction Générale du Travail (DGT 93-18) et sont fixées

à 0,5 ppm sur 8h et 1 ppm sur 15 minutes. Les VLEP sont des valeurs destinées à protéger les travailleurs exposés à des substances chimiques, d'éventuelles pathologies d'origine professionnelle. Elles sont construites pour permettre la surveillance des atmosphères de travail dans un but de prévention. Elles ne protègent pas d'effets considérés comme non graves ou réversibles.

En complément des VLEP, l'ANSES (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail) propose des Valeurs Guides de l'Air Intérieur (VGAi) correspondant à des niveaux d'expositions auxquels, en l'état actuel des connaissances, aucun effet sur la santé n'est attendu. Pour le formaldéhyde elles sont de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ (0,04 ppm) pour une exposition à court terme (2h) et $10 \mu\text{g m}^{-3}$ (0,008 ppm) pour une exposition à long terme (Afsset, 2007). À partir de ces valeurs, le Haut Conseil de la Santé Publique (HCSP) a établi pour différents niveaux de concentrations, les actions à effectuer en cas de dépassement et leurs délais de mise en œuvre. Pour les bâtiments existants, privés et publics, le HCSP définit les niveaux présentés dans le tableau 1.2. Dans les bâtiments neufs livrés depuis 2012 et ceux faisant l'objet de rénovations importantes, les concentrations moyennes doivent être inférieures à $10 \mu\text{g m}^{-3}$ avant la livraison aux occupants.

Niveau	Concentration	Actions	Délais
A+	$< 10 \mu\text{g m}^{-3}$	Aucune action	
A	$< 30 \mu\text{g m}^{-3}$	Choix de matériaux moins émissifs	Lors de rénovation ou de changement d'ameublement
B	$< 50 \mu\text{g m}^{-3}$	Identifier les sources principales et engager les actions pour les réduire	Quelques mois
C	$> 50 \mu\text{g m}^{-3}$	Si $> 100 \mu\text{g m}^{-3}$, identifier les sources principales et engager les actions pour les réduire	Un mois

Tableau 1.2. Niveaux d'exposition et actions à mettre en œuvre selon le HCSP (2009).

1.1.3. Données d'exposition

En France, l'enquête SUMER, réalisée en 2010 sous l'égide du Ministère chargé du Travail, révèle que 122 500 travailleurs seraient exposés au formaldéhyde et 24 100 aux résines formo-phénoliques (Léonard et Cavet, 2013). L'exploitation de la base de données COLCHIC de l'INRS montre que l'essentiel des mesures d'exposition est réalisé dans les secteurs de la fabrication des panneaux de bois et les activités de soins (hôpitaux, laboratoires, etc.) (Vincent et Jeandel, 2006). Les professions les plus exposées au formaldéhyde sont celles qui sont en relation avec les opérations de désinfection de salles, de stérilisation de matériel d'examen et la réalisation d'examen d'anatomopathologie (Afsset, 2009). En plus des sources primaires d'expositions qui correspondent à l'utilisation de produits fabriqués intentionnellement à base de formaldéhyde, les phénomènes de combustion et de dégradation thermique constituent des sources secondaires importantes. Dans l'Union Européenne, la base de données CAREX estime, en 1999, à près d'un million de nombre de travailleurs exposés (Kauppinen et al., 2000).

Selon l'OMS (Cogliano et al., 2005), la concentration en formaldéhyde à l'extérieur est inférieure à $1 \mu\text{g m}^{-3}$ en milieu rural et inférieure à $20 \mu\text{g m}^{-3}$ en environnement urbain.

Dans les logements français, les données de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) obtenues pour 567 logements révèlent des concentrations en formaldéhyde dans les chambres variant de 1,3 à $86,3 \mu\text{g m}^{-3}$ (moyenne sur 7 jours) avec une médiane à $19,6 \mu\text{g m}^{-3}$ (Zeghnoun et Dor,

2010). Selon le rapport de l'OMS de 2005 (Cogliano et al., 2005), la concentration dans l'habitat est généralement comprise entre 20 et 60 $\mu\text{g m}^{-3}$.

Entre 2009 et 2011, une campagne de mesure a été menée par l'OQAI dans 160 écoles et crèches. Les résultats indiquent que dans 89% des établissements, la concentration moyenne est inférieure à 30 $\mu\text{g m}^{-3}$, dans 9 % des cas, elle est comprise entre 30 et 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ et dans 2% des cas, elle est comprise entre 50 et 100 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Michelot et al., 2013).

Dans les immeubles de bureaux, très peu d'études françaises ont mesuré les concentrations intérieures en formaldéhyde. Les rares travaux publiés rapportent des concentrations très élevées variant de 200 à 600 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Cochet et al., 1995) et de 30 à 500 $\mu\text{g m}^{-3}$ (Ginestet et al., 2003). Les travaux récents de Salthammer et al. (2010) regroupent les résultats de campagnes de mesure pour différents types de lieux. Les campagnes allemandes, finlandaises et hongkongaises ont déterminé des concentrations moyennes respectivement de 6, 11 et 32 $\mu\text{g m}^{-3}$ dans les immeubles de bureaux. Ces valeurs sont inférieures aux valeurs mesurées en France. Une nouvelle campagne nationale de l'OQAI est en cours depuis 2012 pour évaluer la qualité de l'air dans les immeubles de bureaux et devrait fournir des résultats plus complets. De manière évidente, en milieu confiné, les salariés du secteur tertiaire sont particulièrement concernés. Ce secteur recouvre en effet les activités de commerce, d'administration, de transports, d'éducation, de santé, d'action sociale, d'activités financières et immobilières, de services aux entreprises et aux particuliers (INSEE, 2010). En France, les salariés du secteur tertiaire sont estimés à 19,6 millions par l'INSEE en 2012. La répartition de ces salariés selon les secteurs d'activités est donnée figure 1.1 (Guggemos et Vidalenc, 2013). D'après ces données, on estime à près de 10 millions de nombre de salariés du secteur tertiaire travaillant dans un bureau.

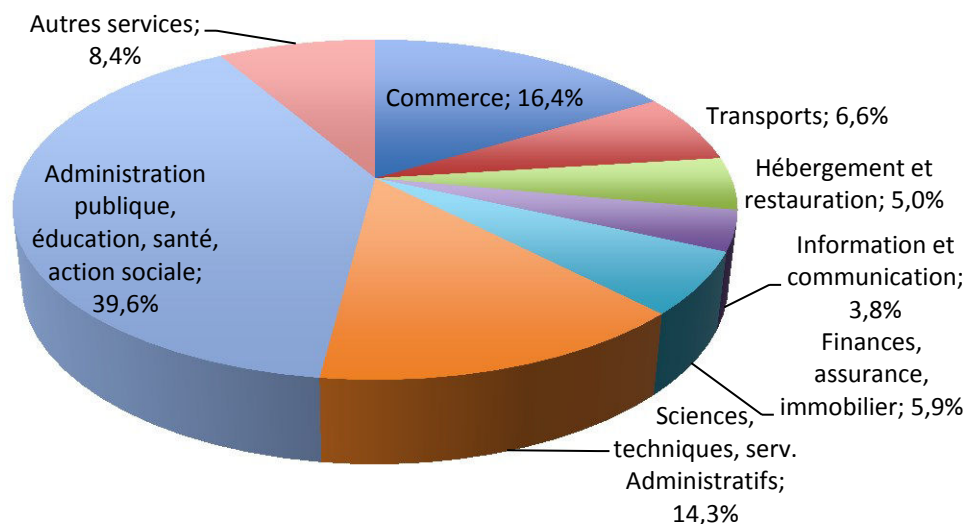


Figure 1.1. Répartition des salariés du secteur tertiaire par secteur d'activité.

Bien qu'inférieures à la VLEP, les concentrations dans l'air intérieur ne sont pas négligeables. La valeur guide de l'air intérieur à long terme de 10 $\mu\text{g m}^{-3}$, en dessous de laquelle aucun effet sur la santé n'est attendu, est très souvent dépassée que ce soit dans les logements, les établissements scolaires ou les immeubles de bureaux. Selon une étude récente de l'ANSES, de l'OQAI et du CSTB, le coût socio-économique des polluants de l'air intérieur serait proche de 19 milliards € annuellement

en France (ANSES, 2014). Chaque année, la pollution de l'air intérieur serait à l'origine de 20 000 décès en France.

1.1.4. Sources dans l'air intérieur et débits d'émission

Le formaldéhyde est omniprésent dans l'environnement extérieur. Le métabolisme de la majorité des organismes vivants en produit de faibles quantités en tant qu'intermédiaire métabolique. Il est également produit lors de l'oxydation photochimique des COV d'origine naturelle dans la troposphère et de la combustion incomplète de la biomasse. La combustion partielle des carburants et les rejets industriels dans l'atmosphère sont des sources supplémentaires de formaldéhyde.

De manière générale, l'exposition au formaldéhyde est plus élevée à l'intérieur qu'à l'extérieur (cf. § 1.1.3). Ceci s'explique par la présence de sources importantes et par le faible renouvellement de l'air. Les trois principales sources de formaldéhyde sont :

- Les produits de construction et d'ameublement et plus particulièrement les panneaux de particules, qui sont collés avec des résines aminoplastes (urée-formol, mélamine-formol et mélamine-urée-formol) et phénoplastes (phénol-formol et phénol-résorcinol-formol) ; leur fabrication utilise environ 85 % du formaldéhyde consommé en France ;
- les produits domestiques (produits nettoyeurs, cosmétiques, peintures, vernis, colles, etc.) dans lesquels le formaldéhyde joue souvent le rôle de conservateur,
- les combustions domestiques pour la cuisson des aliments et le chauffage des locaux, les cheminées d'agrément ainsi que le tabagisme ou l'utilisation d'encens.

Depuis le 1^{er} janvier 2012, un étiquetage a été mis en place afin d'indiquer le niveau d'émission en polluants volatils des produits de construction et de décoration (Décret n° 2011-321 du 23 mars 2011). Afin de tester les matériaux, ils sont placés dans une chambre d'essai puis la concentration en COV dans la chambre est mesurée après 28 jours. Ces données permettent de classer le produit dans l'une des classes suivantes (normes ISO 16000, cf. figure 1.2) :

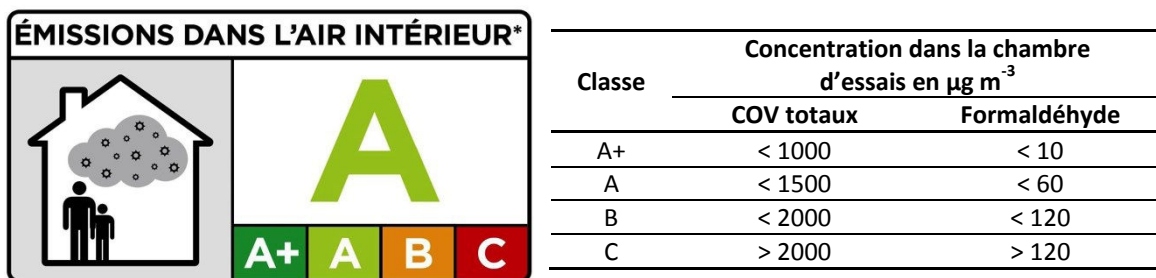


Figure 1.2. Exemple d'étiquetage du niveau d'émission et classes pour les COV totaux et pour le formaldéhyde.

Les normes NF ISO 16000-9 et 10 indiquent que le facteur d'émission spécifique, exprimé en $\mu\text{g h}^{-1} \text{m}^{-2}$, est calculé à partir de la concentration mesurée et du débit d'air dans la chambre d'émission. Les conditions d'essai (débit d'air, âge et charge en matériau, etc.) pouvant varier d'une étude à l'autre, il peut être difficile de comparer les données de différentes études (Salthammer et al., 2010). Le CSTB (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment) et le FCBA (Institut Technologique Forêt cellulose Bois-construction Ameublement) ont mesuré, à la demande de l'ANSES, les facteurs d'émission en formaldéhyde de produits de construction à 1, 3 et 28 jours (cf. tableau 1.3). Parmi les

produits testés, les panneaux de particules, le parquet contrecollé et une colle à carrelage présentent les valeurs les plus fortes. Pour la quasi-totalité des produits, l'émission de formaldéhyde diminue au cours des 28 jours. Les données sur des périodes plus longues sont rares. Järnström et al. (2007) ont montré que sur 12 mois la diminution de l'émission en formaldéhyde est relativement lente (entre 20 et 50% en 12 mois) pour trois des produits testés. Pour le quatrième produit, l'émission de formaldéhyde après 12 mois est supérieure à la valeur de départ.

Produits \ matériaux	Facteur d'émission spécifique en $\mu\text{g h}^{-1} \text{m}^{-2}$		
	1 jour	3 jours	28 jours
Parquet en pin maritime massif brut	28,9	21,6	10,4
Revêtement stratifié décor hêtre	11,0	10,9	9,4
Parquet contrecollé en chêne fini verni	122,8	101,6	75,1
Parquet en chêne massif brut	3,6	< LQ	< LQ
Revêtement stratifié décor noyer	8,6	2,6	5,9
Lambris en pin maritime avec finition acrylique	3,6	3,8	< LQ
Panneau de fibres medium density fiber (MDF) face et chants avec un film PVC thermoformé et une contre face mélaminée	9,6	19,2	20,8
Panneau de particules avec un placage bois	98	82	81,6
Panneau de particules revêtu d'un papier décor type « verni fini » sur toutes les faces	82,8	94	65,6
Panneau de fibres high density fiber (HDF) fond de meuble avec une face revêtue et une face brute	60,4	40	34,8
Panneau de particules surfacé mélaminé sur toutes les faces	153,6	130	103,2
Revêtement PVC	2,6	< LQ	< LQ
Dalle de moquette A	0,4	0,9	0,6
Dalle de moquette B	2,5	3,1	1,0
Dalle de PVC autocollante	0,6	0,8	2,1
Plaque de plâtre standard	10,0	6,5	1,5
Complexe de doublage (colle urée-formol)	30,2	36,2	21,4
Complexe de doublage (colle vinylique)	10,8	9,4	1,9
Mousse polyuréthane (rembourrage de matelas)	18	11	1,1
Cuir	15	15	7,9
Colle à carrelage 1	97	143,2	38,6
Colle à carrelage 2	> 920	> 920	204,7
Colle murale 1	1,5	0,8	0,1
Colle murale 2	246,1	26,1	0,8
Colle revêtements de sol 1	< 0,4	< 0,4	1,4
Colle revêtements de sol 2	5,9	9,5	9,5

Tableau 1.3. Bilan des facteurs d'émission de formaldéhyde mesurés par le CSTB et le FCBA dans le cadre de la saisine AFSSET (2009). (< LQ : mesure inférieure à la limite de quantification).

1.1.5. Les principaux composés organiques volatils de l'air intérieur

En plus du formaldéhyde, l'air intérieur contient tout un panel de composés émis par les matériaux de construction et d'ameublement ou générés par les activités humaines. En 2002, l'OQAI a établi une hiérarchisation des substances présentes dans les bâtiments en fonction des données d'expositions et des informations toxicologiques (Mosqueron et Nedellec, 2002). En 2010, cette liste a été actualisée et une classification spécifique pour les bureaux a été créée (Alméras, 2010). Elle est constituée de :

- 5 substances « hautement prioritaires » : benzène, PM_{2,5}, mélange de PCB (poly-chloro-biphényles), éthyl-benzène et formaldéhyde.
- 16 substances « très prioritaires » : toluène, 1,4-dichloro-benzène, dichloro-méthane, cadmium, décabromo-diphényle éther, xylènes (o/m/p), acétaldéhyde, isoprène, chlore, cuivre, nickel, plomb, furfural, manganèse, tétrachloro-éthylène, chloro-méthane.

Un aperçu des concentrations de ces polluants hautement prioritaires et très prioritaires est donné dans le tableau 1.4. Les mesures ont été effectuées en 2001 à l'occasion d'une campagne pilote de l'OQAI dans l'habitat français.

Dans le but de proposer une solution technologique pour améliorer la qualité de l'air intérieur, il est important de connaître non seulement les concentrations en COV mais également le débit d'émission de ces composés. Wu et al. (2011) ont par exemple recensé les COV présents dans les centres commerciaux en Californie et déterminé leur débit d'émission. Ces données ont été reportées dans le tableau 1.4 pour les composés faisant partie des polluants hautement prioritaires et très prioritaires.

Composé	Etude pilote OQAI ^(a)	Etude centres commerciaux ^(b)	
	Concentration moyenne en $\mu\text{g m}^{-3}$	Concentration moyenne en $\mu\text{g m}^{-3}$	Facteur d'émission spécifique en $\mu\text{g h}^{-1} \text{m}^{-2}$
benzène	2,48	0,69	1,00
éthyl-benzène	2,82	0,62	1,06
formaldéhyde	26,18	16,4	25,4
toluène	23,52	4,47	7,90
1,4-dichloro-benzène	15,46	0,05	0,14
dichloro-méthane	-	0,83	1,39
m/p-xylène	7,34	1,63	2,71
o-xylène	7,34	0,69	1,28
acétaldéhyde	16,58	8,94	14,5
tétrachloro-éthylène	3,46	0,18	0,30

Tableau 1.4. Concentration moyenne et facteur d'émission pour différents COV.

^(a)(Mosqueron et Nedellec, 2002). ^(b)(Wu et al., 2011).

D'autres études ont été menées dans le but de déterminer la nature et les quantités de COV émis, par exemple, par les équipements informatiques (Destailats et al., 2012) ou par les matériaux de construction à base « polymère » (Yu et Crump, 1998). Ces études présentent un intérêt pour identifier les sources les plus importantes de COV et pour choisir les produits les moins émissifs. Il est également possible d'utiliser ces données pour prédire la concentration en COV dans une pièce. En effet, ces termes sources peuvent être intégrés dans un bilan de matière à l'échelle d'une pièce ou inclus dans une simulation numérique. Cependant, les débits d'émission étant établis dans des conditions expérimentales données (vitesse d'air, température, etc.), leur extrapolation à d'autres conditions est à réaliser avec précaution. Pour pallier ce problème, de nombreux modèles physiques et non physiques ont été développés dans le but de prédire la concentration en COV dans l'air intérieur (Ellacott et Reed, 1999).

1.2. Le toluène

Le toluène, également appelé méthyl-benzène (n° CAS 108-88-3, C₇H₈), est utilisé comme réactif ou solvant pour la fabrication de nombreux composés. Il sert notamment de solvant pour des peintures, des vernis, des laques, des cires et des encres, etc. ainsi que de solvant d'extraction dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique. Il est enfin présent en tant qu'additif dans certains carburants pétroliers pour en améliorer l'indice d'octane.

1.2.1. Propriétés physiques et chimiques

Le toluène est un liquide incolore pratiquement insoluble dans l'eau (0,535 g L⁻¹ à 25 °C). Ses principales propriétés physiques sont les suivantes (cf. tableau 1.5)

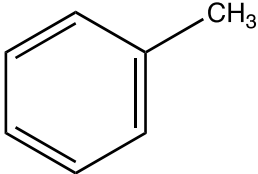
	Masse molaire	92,14 g mol ⁻¹
	Point de fusion	-95 °C
	Point d'ébullition	110,6°C
	Densité	0,867 à -20 °C
	Densité de vapeur (air = 1)	3,14
	Tension de vapeur	3,8 kPa à 25 °C
	Température d'auto-inflammation	535 °C
	Limites d'inflammabilité (% en volume dans l'air)	
	limite inférieure	1,2 %
	limite supérieure	7,1 %
	Conversion	à 20 °C, 1ppm = 3,83 mg m ⁻³

Tableau 1.5. Propriétés physiques du toluène (Bonnard et al., 2012).

Le toluène est stable dans les conditions normales d'utilisation. Il ne corrode pas les métaux usuels. Certains polymères, tels que les caoutchoucs naturels et nitriles, le polyéthylène ou le PVC, se dégradent au contact du toluène.

1.2.2. Toxicologie et valeurs de références

Le toluène est irritant pour la peau, les yeux et le système respiratoire. Sa toxicité aiguë est faible. Les principaux effets rapportés correspondent à des effets irritants locaux ou des effets neurologiques. Des effets neurotoxiques, tels que des troubles de l'audition, du comportement, de la vision ou des couleurs, surviennent pour des concentrations comprises entre 30 et 130 ppm (115 et 500 mg m⁻³). Les preuves de sa cancérogénicité chez l'Homme sont insuffisantes. Il est classé dans le groupe 3 (inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'Homme) par le CIRC (IARC, 1999). Le toluène a été classé par l'Union Européenne comme produit pouvant avoir un risque possible sur la fonction de reproduction. Il pourrait induire des effets sur la fertilité et la reproduction pour des niveaux d'exposition situés entre 50 et 150 ppm (192 et 575 mg m⁻³) (INERIS, 2005).

Dans l'air des locaux de travail, les valeurs limites d'exposition professionnelle réglementaires contraignantes sont de 20 ppm soit 77 mg m⁻³ sur 8 h et 100 ppm soit 384 mg m⁻³ à court terme (article R. 4412-149 du Code du travail).

1.2.3. Données d'exposition et sources de toluène

L'enquête SUMER sur l'exposition professionnelle aux composés cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques (Guignon et Sandret, 2005) estime à 253 600 le nombre de salariés exposés au toluène en France. Les principaux secteurs exposés sont :

- Commerce, réparations auto et articles domestiques : 64 200 salariés.
- Industrie chimique : 31 700 salariés.
- Construction : 30 500 salariés.
- Immobilier, location et services aux entreprises : 19 100 salariés.
- Métallurgie et travail des métaux : 16 600 salariés.
- Fabrication de matériel de transport : 12 700 salariés.

D'après la campagne nationale « Logements » menée par l'OQA (Kirchner et al., 2006), la concentration médiane en toluène dans l'air est de 3,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ à l'extérieur, 12,2 $\mu\text{g m}^{-3}$ dans les chambres et 110 $\mu\text{g m}^{-3}$ dans les garage attenant aux logements. Une étude anglaise (Kim et al., 2001) s'est intéressée à un groupe de composés organiques volatils, dont le toluène, dans des lieux publics et domestiques dans un environnement urbain. Les résultats concernant le toluène sont donnés dans le tableau 1.6.

Lieux	Nombre d'échantillons	Concentration moyenne ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Écart-type ($\mu\text{g m}^{-3}$)
Logements	64	38,4	21,7
Bureaux	12	22,0	14,4
Restaurants	6	57	20,2
Bars	6	75,4	79,7
Magasins	8	56,7	29,2
Cinémas	6	43,6	28,3
Parfumeries	3	43,8	26,7
Librairies	6	21,2	9,7
Laboratoires	8	8,3	3,1
Gares ferroviaires	12	135,3	117,1
Gares routières	12	47,3	33,8
Routes fréquentées	12	108,1	50,3
Automobiles	35	494,0	283,6
Trains	18	64,9	119,7
Bus	18	69,3	30,9

Tableau 1.6. Concentration en toluène mesurée dans différents lieux par Kim et al. (2001).

Ces résultats montrent que la concentration en toluène dans l'air est très influencée par les activités humaines, en particulier par la circulation automobile. Ilgen et al. (2001) ont mesuré qu'elle peut être dix fois inférieure en zone rurale qu'en zone urbaine (respectivement 2,2 et 25,7 $\mu\text{g m}^{-3}$ en moyenne). Cependant, lors des mêmes travaux, ils ont mesuré dans l'air intérieur des concentrations moyennes de 30,8 et 25,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectivement pour des logements de la zone rurale et de la zone urbaine. Il existe donc également des sources importantes de toluène dans les environnements intérieurs. Shinohara et al. (2009) ont estimé le débit d'émission de différents matériaux d'ameublement (cf. tableau 1.7).

	Flux ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$)						
	Tapis	Plafond	Placard	Porte	Revêtement de sol	Bureau	Mur
Formaldéhyde	83,1	62,2	57,1	21,5	16,5	125	34,6
Toluène	72,3	80,0	40,7	45,1	9,09	24,6	20,5

Tableau 1.7. Facteurs d'émission de matériaux d'ameublement (Shinohara et al., 2009).

1.3. L'épuration de l'air intérieur

L'objectif de cette partie est de présenter les éléments permettant de juger de la faisabilité d'utiliser un épurateur d'air autonome pour éliminer les composés organiques volatils de l'air intérieur en particulier le formaldéhyde. Dans un premier temps, quelques exemples d'épurateurs d'air existant sont donnés. Dans un second temps, un inventaire non exhaustif des techniques de dégradation du formaldéhyde est présenté. Pour chacune des méthodes, une étude SWOT, de l'anglais Strengths (forces), Weaknesses (faiblesses), Opportunities (opportunités) et Threats (menaces), a été réalisée et doit permettre de fournir des éléments de choix pour la conception d'un système d'épuration. Ensuite, le choix de la technologie la plus adaptée aux contraintes du secteur tertiaire sera fait.

1.3.1. Les épurateurs d'air disponibles sur le marché

Les épurateurs d'air peuvent contribuer à améliorer la qualité de l'air intérieur en éliminant une partie des polluants chimiques, particulaires ou biologiques. Il peut s'agir d'un appareil autonome portable conçu pour épurer l'air d'une seule pièce ou d'un élément d'un système de traitement d'air (ventilation, climatisation ou chauffage) installé pour traiter l'air de plusieurs pièces. Les principales technologies utilisées sont présentées dans le tableau 1.8.

Type	Polluants cibles	Principe
Filtre mécanique	Particules	Filtration mécanique des particules.
Dépoussiéreur électrique	Particules	Les particules sont chargées puis collectées sur une plaque de charge opposée.
Filtre à charbon	Polluants chimiques gazeux	Les gaz sont piégés par adsorption sur du charbon actif.
Ozoneur	Polluants chimiques gazeux	Les gaz réagissent avec l'ozone produit par l'appareil.
Épurateur photocatalytique	Polluants chimiques gazeux et biologiques	Les polluants réagissent avec les radicaux formés à la surface du photocatalyseur.

Tableau 1.8. Principales technologies utilisées pour épurer l'air.

Il existe déjà sur le marché de nombreux dispositifs autonomes présentés comme des épurateurs d'air. Ils se composent d'un ventilateur et d'un système de traitement d'air. Leurs dimensions et leur débit de fonctionnement sont très variables (cf. tableau 1.9). Ces dispositifs sont prévus pour épurer des surfaces allant de 5 à 60 m² avec un renouvellement d'air compris entre 0,5 et 4 volumes par heure.

À l'heure actuelle, aucune norme française homologuée ne s'applique aux épurateurs autonomes. Seules deux normes expérimentales existent. La norme XP B44-200 sur les épurateurs d'air autonomes pour applications tertiaires et résidentielles décrit la méthode d'essai pour déterminer les performances intrinsèques de ces systèmes sur les gaz, les micro-organismes, les allergènes et les particules inertes. Une seconde norme spécifique aux épurateurs photocatalytiques (XP B44-013) donne les conditions expérimentales pour tester leur efficacité en enceinte confinée.

Produit	Techniques d'épuration	Débit d'air (m ³ h ⁻¹)	Surface traitée (m ²)	Niveau sonore (dB(A))	Renouvellement en h ⁻¹
Okoia bulle	Filtre à particules ionisant.	34	5	35	2,7
Bionaire BAP9240	Filtres HEPA, ioniseur et charbon actif.	85	34	40	1
Bio Fresh Air 2	Filtres HEPA, charbon actif, photocatalytique, ioniseur et lampe UV-C.	85 à 180	18	29 à 42	1,9 à 4
Air initial	Filtres à charbon, HEPA, ioniseur, oxygène actif et photocatalyse.	150 à 230	25	24 à 40	2,4 à 3,7
Daikin MC70L	Filtres électrostatique, ioniseur plasma, photocatalytique et catalytique.	55 à 420	46	16 à 48	0,5 à 3,6
Bio Air Pro	Filtres ULPA, électrostatique, ioniseur, charbon actif et photocatalytique.	400 à 500	60	25 à 42	2,7 à 3,3

Tableau 1.9. Données constructeurs de fonctionnement pour six épurateurs commerciaux.

En pratique, rares sont les études qui testent à la fois l'efficacité d'un dispositif sur plusieurs polluants, l'émission de sous-produits de dégradation qui peut constituer une exposition secondaire critique et le vieillissement de l'appareil dans des conditions réelles. Par exemple, pour la photocatalyse, même si à l'échelle du laboratoire son efficacité pour la dégradation primaire d'un large panel de polluants a été prouvée, sa mise en œuvre dans un épurateur d'air industriel n'est pas toujours validée en termes de « bonne » prévention. En effet, la génération de sous-produits dangereux, tels que le formaldéhyde ainsi qu'une baisse de l'efficacité au cours du temps ont été observées lors de l'utilisation de certains appareils (Tokarek et al., 2011 ; Zhang et al., 2011).

1.3.2. Inventaire des techniques d'épuration

Dans cette partie, un inventaire bibliographique, probablement non exhaustif des techniques de dégradation du formaldéhyde est réalisé. Pour chacune des techniques d'épuration, le principe de fonctionnement est rappelé et les éléments de l'analyse SWOT sont présentés dans le tableau 1.10. Pour la plupart, les méthodes peuvent être mises en œuvre dans un système de traitement d'air général ou dans un système autonome indépendant de la ventilation générale.

- Méthodes plasmas

L'idée principale concerne la destruction du formaldéhyde dans une décharge plasma froid réalisée à température ambiante et à pression atmosphérique. Le plasma conduit à la production de radicaux libres qui engendrent la dégradation du formaldéhyde en monoxyde de carbone et dioxyde de carbone (Chang et Lee, 1995). Selon les conditions expérimentales (temps de séjour et puissance), des oxydes d'azote (NOx) et de l'ozone (O₃) sont produits (Shimizu et al., 2012). Selon Chen et al. (2009), la production de ces composés peut être réduite par l'usage de catalyseurs métalliques.

- Méthodes thermiques

La dégradation thermique du formaldéhyde a été étudiée entre 440 et 540 °C par Baldwin et al. (1974). L'oxydation radicalaire en chaînes du formaldéhyde conduit à la production de monoxyde de carbone. La production de CO peut être évitée par l'ajout d'un catalyseur. La principale difficulté

pour appliquer cette méthode au traitement de l'air intérieur vient du fait qu'il faudrait chauffer une grande masse d'air.

- Méthodes catalytiques

Industriellement, les réactions catalytiques sont classiquement utilisées pour oxyder les polluants organiques. Lorsque la concentration de polluant est supérieure à une valeur dépendant de la température à atteindre et du réacteur utilisé, l'exothermicité de la réaction auto-entretient le chauffage (ce qui ne fonctionne pas pour des traces) (Li et al., 2013 ; Tichenor et Palazzolo, 1987). Certains catalyseurs permettent d'oxyder le formaldéhyde à température ambiante (Liu et al., 2012 ; Sidheswaran et al., 2011).

- Méthodes photochimiques

Le formaldéhyde est un composé simple se retrouvant dans les polluants de l'atmosphère. Sa photochimie a donc fait l'objet de nombreux travaux depuis plus de 80 ans dans le cadre d'études théoriques (parce qu'il s'agit d'une molécule simple) ou plus opérationnelles en photochimie atmosphérique (Araújo et al., 2010 ; Clark et al., 1978 ; Moore et Weisshaar, 1983).

Selon la longueur d'onde et la pression utilisées, il peut s'agir soit d'un processus d'oxydation radicalaire, soit d'une réaction moléculaire produisant du monoxyde de carbone. Par ailleurs, le coefficient d'absorption moléculaire du formaldéhyde dans l'UV moyen est très faible. De plus, compte tenu des concentrations très modestes de polluant à éliminer, l'épaisseur optique de tels systèmes photochimiques peut être très grande (largement supérieure au mètre) et peu compatible avec une transformation économiquement viable.

- Méthodes photochimiques en présence d'autres réactifs

Des études ont été menées sur la dégradation du formaldéhyde en présence de chlore (Hanst et Gay, 1977 ; Krauskopf et Rollefson, 1934). Selon ces auteurs, il y a en présence de lumière une oxydation du formaldéhyde mais avec production de monoxyde de carbone, de chlorure de nitrile (ClNO₂) et de chlorure de formyle (ClCHO) qui se dégradent dans une phase ultérieure.

- Méthodes photocatalytiques

De nombreux travaux sur le thème existent. Récente, apparemment efficace, simple à mettre en œuvre (absence d'additifs chimiques) et peu coûteuse, la photocatalyse s'affiche de plus en plus fréquemment comme un recours technologique de choix pour la dégradation d'un large panel de polluants. Appliquée au formaldéhyde, elle conduit à une réduction sensible de sa concentration (Ching et al., 2004 ; Fu et al., 2011 ; Liu et al., 2005 ; Noguchi et al., 1998 ; Obee et Brown, 1995).

- Méthodes par réaction chimique et/ou biochimique

Il existe de nombreuses méthodes de dosages colorimétriques du formaldéhyde, composé réactif vis-à-vis d'un grand nombre de substrats :

- L'acétyl-acétone (Nash, 1953) conduisant à un colorant jaune, stable (DDL) ;
- La 2,4-dinitrophényl-hydrazine (Neitzert et Seiler, 1981) méthode de dosage d'une très grande sensibilité (ppb) ;

- Le 1,8-dihydroxynaphthalène-3,6-disulfonic acide (Bricker et Vail, 1950);

D'autres réactions sont également envisagées ne conduisant pas à l'apparition de composés colorés : le bisulfite de sodium (Goldman et Yagoda, 1943), l'acide nitrique (Healy, 1958), les halogènes (Beukes et al., 2000), la mono-chloramine (Pedersen et al., 1999 ; Rav-Acha et al., 1985) conduisant à la possible formation d'acide cyanurique, les phénols (Bender et al., 1952), le chlore (Chinake et al., 1998 ; Sharma, 2008) conduisant à la production d'acide formique, de gaz carbonique et d'oxyde de chlore.

- Adsorption

Globalement l'adsorption du formaldéhyde sur du charbon actif n'est pas très efficace comparée à d'autres COV (Shaughnessy et Sextro, 2006). Cependant, Boonamnuyvitaya et al. (2005) ont testé l'efficacité d'adsorption du formaldéhyde par différents charbons modifiés avec du zinc. Ils ont ainsi pu obtenir un charbon avec une capacité supérieure à celle du charbon actif commercial.

Dans un article récent de Nomura et Jones (2013), il est montré qu'il est possible d'adsorber le formaldéhyde dans un support complexe tel que, des silices poreuses fonctionnalisées avec des amines primaires, secondaires ou tertiaires. Ce stockage intermédiaire nécessite cependant un traitement ultérieur.

- Absorption

Le formaldéhyde, du fait de son hydratation rapide, est très soluble dans l'eau (cf. § 1.1.1). L'absorption du formaldéhyde dans l'eau pourrait alors être un choix technologique intéressant pour piéger le formaldéhyde de l'air intérieur.

	Forces	Faiblesses	Opportunités	Menaces
Plasma	Système n'utilisant pas de produit chimique Traitement direct de l'air ambiant	Production de CO et O ₃ Utilisation d'un catalyseur métallique pour oxyder le CO Système à mettre en dehors de la zone à traiter Problème des autres polluants présents	Effet Corona bien connu et bien maîtrisé industriellement	Saturation du catalyseur et risque d'exposition consécutive des opérateurs Risque électrique et ondes électromagnétiques
Thermique	Système n'utilisant pas de produit chimique Traitement direct de l'air ambiant	Chauffage d'une grande masse d'air pour détruire des traces Système à mettre en dehors de la zone à traiter Problème des autres polluants présents	Cinétique facile à déterminer et procédés de chauffage bien maîtrisés industriellement Possibilité de travailler à contre-courant pour réduire la consommation énergétique Problème des autres polluants présents peut-être traité dans le processus global d'oxydation	Coût énergétique Possibilité de réaction d'oxydation incomplète

Tableau 1.10. Analyses SWOT des différentes méthodes d'épuration recensées.

	Forces	Faiblesses	Opportunités	Menaces
Catalytique	Système n'utilisant pas de produit chimique Traitement direct de l'air ambiant	Chauffage d'une grande masse d'air pour détruire des traces Système à mettre en dehors de la zone à traiter Problème des autres polluants présents	Cinétique facile à déterminer et procédés de chauffage bien maîtrisés industriellement Possibilité de travailler à contre-courant pour réduire la consommation énergétique	Coût énergétique Possibilité de réaction d'oxydation incomplète Vieillessement du catalyseur
Photochimique	Système n'utilisant pas de produit chimique Traitement direct de l'air ambiant	Faible utilisation des photons issus de lampes UV Production possible de CO Système à mettre en dehors de la zone à traiter Problème des autres polluants présents	Cinétique facile à déterminer et procédés photochimiques homogènes bien maîtrisés industriellement Possibilité de densifier par capture du formaldéhyde puis relargage	Coût énergétique Possibilité de réaction incomplète Oxyde de carbone Oxydation insuffisante des autres polluants présents
Photocatalytique	Système n'utilisant pas de produit chimique Traitement direct de l'air ambiant Absorption efficace des photons par l'oxyde de titane Grande durée de vie des sources de photons	Réactions potentiellement non totales Problème des autres polluants présents qui peuvent disposer de cinétiques d'oxydation plus lentes que le formaldéhyde	Cinétique facile à déterminer Possibilité de densifier par capture du formaldéhyde (adsorption, adsorption) puis relargage	Coût énergétique possible Possibilité de réaction d'oxydation incomplète
Chimique et/ou biochimique	Réaction à température ambiante conduisant à des produits colorés permettant facilement un suivi de la transformation Réactions totales possibles	Système utilisant des produits chimiques Traitement indirect de l'air ambiant par dissolution du polluant Élimination des produits de réaction Possibilité de présence des polluants associés qui pourraient ne pas être traités par le procédé	Coût énergétique faible Pilotage de la transformation	Possibilité de réaction incomplète Devenir des polluants associés Remplacement des réactifs
Chimique utilisant du chlore	Réaction à température ambiante conduisant à des produits peu dangereux Réactions possiblement totales	Système utilisant des produits chimiques Traitement indirect de l'air ambiant par dissolution du polluant Problème des autres polluants présents Élimination des produits de réaction	Coût énergétique faible	Possibilité de réaction incomplète Remplacement des réactifs
Adsorption	Système n'utilisant pas de produit chimique Traitement direct de l'air ambiant	Faible efficacité des media commerciaux Influence de l'humidité ambiante	Coût énergétique faible Concentration du polluant pour un traitement ultérieur	Remplacement ou traitement des media d'adsorption
Absorption	Système n'utilisant pas de produit chimique Traitement direct de l'air ambiant	Problème des autres polluants présents moins solubles	Coût énergétique faible Concentration du polluant pour un traitement ultérieur Traitement possible des polluants associés	Remplacement ou traitement de la phase absorbante Humidification de l'air intérieur

Tableau 1.10. Analyses SWOT des différentes méthodes d'épuration recensées (suite).

1.3.3. Choix technologique et contraintes du secteur tertiaire

Le premier choix à faire est celui du type de système d'épuration : un dispositif autonome à placer dans une pièce ou un élément à inclure dans un système de ventilation mécanique. Bien qu'il existe une norme relative à la ventilation mécanique d'un bureau, de nombreux bâtiments possèdent des bureaux ventilés naturellement. De plus, étant donné que l'installation ou la modification d'une ventilation mécanique n'est pas toujours possible, la solution retenue est celle d'un épurateur d'air autonome. Cette solution doit alors venir en complément d'une ventilation naturelle ou mécanique sans modification des installations existantes.

On souhaite également que l'épurateur soit conçu de manière responsable, selon les fondamentaux du développement durable. Ainsi, les critères suivants sont pris en compte pour choisir la technologie d'épuration :

- Éviter de transférer le risque d'une population vers une autre.
- Limiter la quantité et le nombre de produits chimiques.
- Limiter les sous-produits et les déchets.
- Choisir un système faiblement énergivore.
- Utiliser des ressources (matériaux, produits chimiques et énergie) dont la production est durable.

À ce stade, plusieurs pistes doivent être éliminées, celles mettant en œuvre des réactifs dangereux, produisant des polluants reconnus ou des nuisances possibles pour les opérateurs et/ou leur environnement. Les technologies habituellement rencontrées pour le traitement des effluents gazeux (adsorption, absorption) permettent un abattement significatif des rejets de polluants organiques ou minéraux dans l'environnement, en revanche, elles se révèlent contraignantes aussi bien en termes d'encombrement des installations que d'un point de vue de la gestion des déchets. C'est pourquoi ces technologies ne peuvent constituer à elles seules une solution d'épuration satisfaisante mais sont intéressantes pour concentrer et accumuler le formaldéhyde pour ensuite le dégrader par une autre technique. Pour la dégradation, la photocatalyse apparaît comme la solution technologique la plus satisfaisante. De plus, son couplage avec une technique de piégeage doit permettre une épuration efficace non seulement du formaldéhyde mais potentiellement aussi d'autres composés organiques présents.

Les deux solutions seraient alors :

- Solution 1 : un système d'adsorption suivi d'une désorption des composés avec dégradation photocatalytique en phase gazeuse.
- Solution 2 : un dispositif d'absorption des composés et d'oxydation photocatalytique en phase liquide.

Les principaux inconvénients de la photocatalyse sont la non-sélectivité et l'éventuelle formation de sous-produits qui peuvent être toxiques pour l'Homme. Si la dégradation photocatalytique a lieu en phase gazeuse (solution 1), des sous-produits risquent d'être émis dans l'air intérieur. Dans la deuxième solution, les composés issus de l'oxydation photocatalytique sont produits dans la phase liquide qui circule en circuit fermé dans le réacteur photocatalytique. Ce système permet d'atteindre un temps de contact beaucoup plus important entre les composés à dégrader et le catalyseur que le

système de dégradation directe en phase gazeuse. Le risque d'une dégradation incomplète des composés est donc moins élevé dans le cas de la dégradation en phase liquide. C'est donc cette technologie qui est retenue (cf. figure 1.3).

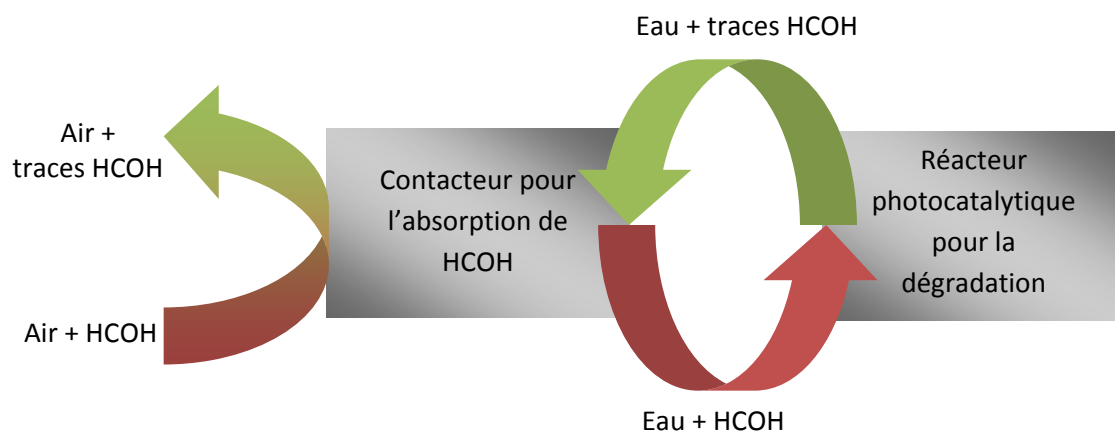


Figure 1.3. Schéma de principe de la technologie retenue.

Le dispositif proposé doit s'adapter aux contraintes du secteur tertiaire. Il doit avoir un faible encombrement, être ambulateur, ne pas provoquer de nuisance acoustique (conformément aux normes du secteur tertiaire) et, si possible, avoir un design attractif. De plus, il faut veiller à concevoir l'épurateur de manière à avoir le moins d'opérations de maintenance possibles. En ce qui concerne le confort thermique, la vitesse d'air maximale recommandée dans un bureau est de $0,15 \text{ m s}^{-1}$ en hiver et $0,25 \text{ m s}^{-1}$ en été. L'épurateur d'air ne doit donc pas provoquer de mouvements d'air avec une vitesse supérieure à ces valeurs. L'ouïe est mise en danger à partir d'un niveau de 80 décibels durant une journée de travail de 8 heures. Dans un bureau calme, le niveau de bruit est de l'ordre de 50 dB(A). L'épurateur doit être conçu de manière à ne pas provoquer une augmentation du bruit total trop importante pour être accepté. L'oreille perçoit une réelle différence pour une augmentation de 3 dB(A), ce qui équivaut à doubler la source de bruit. Ainsi pour une ambiance de travail où le niveau sonore est de 50 dB(A), le niveau maximal de l'épurateur acceptable est de 50 dB(A) afin de provoquer un niveau sonore total de 53 dB(A) au maximum.

1.4. L'absorption

Après une analyse des techniques d'épuration possibles, la méthode la plus adaptée aux contraintes du secteur tertiaire se révèle être le piégeage du formaldéhyde par absorption puis sa dégradation par photocatalyse en phase liquide. En effet, le formaldéhyde s'absorbe dans l'eau facilement du fait de son hydratation rapide en méthanediol. De plus, l'utilisation d'une phase liquide en circuit fermé dans le système permet d'obtenir un temps de contact important entre les composés à dégrader et le catalyseur. Dans cette partie, une analyse sur les différents types de contacteurs ainsi qu'un rappel sur les phénomènes régissant l'absorption (équilibre et transfert) sont réalisés.

1.4.1. Les contacteurs

Les contacteurs gaz-liquide ont pour objectif de mettre en contact les deux phases afin de transférer un ou des constituants de l'une des phases vers l'autre. Dans le cas de l'absorption, le transfert du composé vers la phase liquide peut être simplement physique ou favorisé par une réaction chimique en phase liquide. Il existe deux types de contacteurs qui se différencient par la nature des phases dispersées et continues (cf. figure 1.4) :

- Les contacteurs dans lesquels le gaz est dispersé sous forme de bulles et où le liquide est la phase continue. C'est le cas des colonnes à bulles (a), gazo-siphons (b), mélangeurs statiques (c) et hydro-éjecteurs (j)).
- Les contacteurs dans lesquels le liquide est dispersé sous forme de gouttes ou de film et où le gaz est la phase continue. C'est le cas des colonnes à garnissage (d), colonnes à plateaux perforés (e), colonnes à pulvérisation (f), colonnes à film tombant (g), éjecteurs (h), venturis (i) et aérateurs mécanique de surface.

Le choix technologique repose sur l'étude d'un certain nombre de critères tels que :

- Les équilibres thermodynamiques à l'interface gaz-liquide.
- Le transport de matière dans chacune des phases.
- La notion de coefficient de transfert (local et global).
- Le couplage entre les phénomènes de transport par diffusion et les cinétiques de réaction chimique.
- Les caractéristiques hydrodynamiques du contacteur.

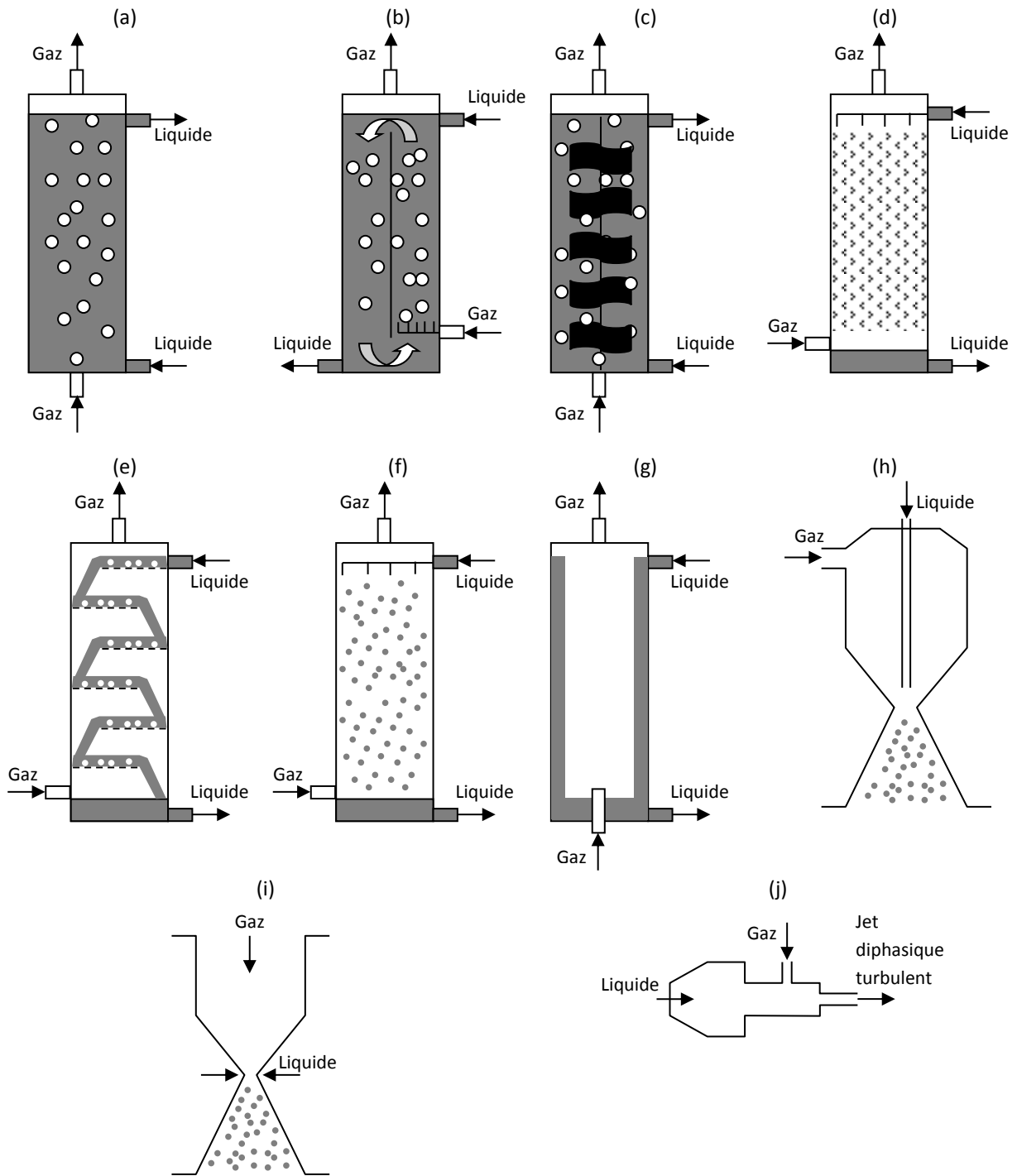


Figure 1.4. Technologies de contacteurs gaz-liquide. Phase liquide continue : colonnes à bulles (a), gazo-siphons (b), mélangeurs statiques (c) et hydro-éjecteurs (j). Phase gazeuse continue : colonnes à garnissage (d), colonnes à plateaux perforés (e), colonnes à pulvérisation (f), colonnes à film tombant (g), éjecteurs (h) et venturis (i).

1.4.2. La solubilité des gaz dans les liquides

La connaissance de la solubilité d'un gaz dans un liquide est essentielle pour le choix et le dimensionnement d'un contacteur. La loi de Henry relie la pression partielle du composé, p , et le titre molaire en phase liquide, x . Cette loi suppose que la phase gazeuse est considérée comme parfaite et que la phase liquide est idéale. Ceci peut être partiellement inapplicable pour le formaldéhyde dans la mesure où la dissolution conduit à des formes hydratées ; néanmoins en première approximation, cette relation sera exploitée dans la suite de ce travail. Il existe différentes formes de la loi de Henry pour lesquelles la teneur en soluté dans la phase gazeuse est exprimée en pression partielle, notée p , ou en concentration, notée c_G , et la teneur en soluté dans la phase liquide est exprimée en titre molaire, noté x , ou en concentration, notée c_L (cf. E 1.6 à E 1.9).

$$H_{px} [\text{Pa}] = \frac{p}{x} \quad (\text{E 1.6})$$

$$H_{pc} [\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}] = \frac{p}{c_L} = H_{px} \frac{M_L}{\rho_L} \quad (\text{E 1.7})$$

$$H_{cp} [\text{mol m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}] = \frac{c_L}{p} = \frac{1}{H_{px}} \frac{\rho_L}{M_L} \quad (\text{E 1.8})$$

$$H_{cc} [-] = \frac{c_L}{c_G} = H_{cp} \times RT \quad (\text{E 1.9})$$

La loi de Henry permet de prédire efficacement la solubilité des gaz pour des pressions partielles en soluté inférieures à 1 atm. Dans le cas où les solutions ne peuvent pas être considérées comme idéales, les concentrations et les pressions partielles dans les expressions précédentes sont remplacées par les activités des composés.

Le coefficient de partage est défini comme le rapport du titre molaire en phase gazeuse sur le titre molaire en phase liquide (cf. E 1.10).

$$m = \frac{y}{x} = \frac{H_{px}}{P} \quad (\text{E 1.10})$$

Où P est la pression totale en Pascal.

La loi de Henry décrit une situation d'équilibre. Le temps pour atteindre l'équilibre correspond au temps nécessaire pour le transport des composés dans chacune des phases et à l'interface.

1.4.3. Le transport de matière

1.4.3.1. Diffusion moléculaire

Le phénomène de diffusion moléculaire a lieu lorsqu'au sein d'une phase il existe un gradient de concentration en soluté. Un gradient de concentration, en l'absence de potentiel, évolue spontanément vers une situation où la concentration devient uniforme. La diffusion moléculaire brownienne est associée, à l'échelle du réacteur, à la loi de Fick selon laquelle le flux de matière

diffusé est proportionnel au gradient de concentration de l'espèce et au coefficient de diffusion supposé constant.

De nombreuses corrélations sont disponibles pour calculer les coefficients de diffusion en phase liquide et en phase gazeuse (Fuller et al., 1969 ; Wilke et Chang, 2004). Les paramètres d'influence sont la température, la pression et la nature des constituants. Les coefficients de diffusion moléculaire sont de l'ordre de $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ dans les liquides comme l'eau ou le cyclohexane et de $10^{-5} - 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ dans les gaz.

1.4.3.2. Transferts à l'interface

Modèles de transfert

Le modèle le plus simple est le modèle du film. Dans ce modèle, il existe, au niveau de l'interface, un film liquide ou gazeux d'épaisseur e dans lequel le transport ne se fait que par diffusion moléculaire grâce au gradient de concentration (cf. figure 1.5 a). En dehors du film, la concentration est supposée uniforme. L'épaisseur du film dépend de l'écoulement. Le coefficient de transfert est proportionnel au coefficient de diffusion moléculaire et inversement proportionnel à l'épaisseur du film.

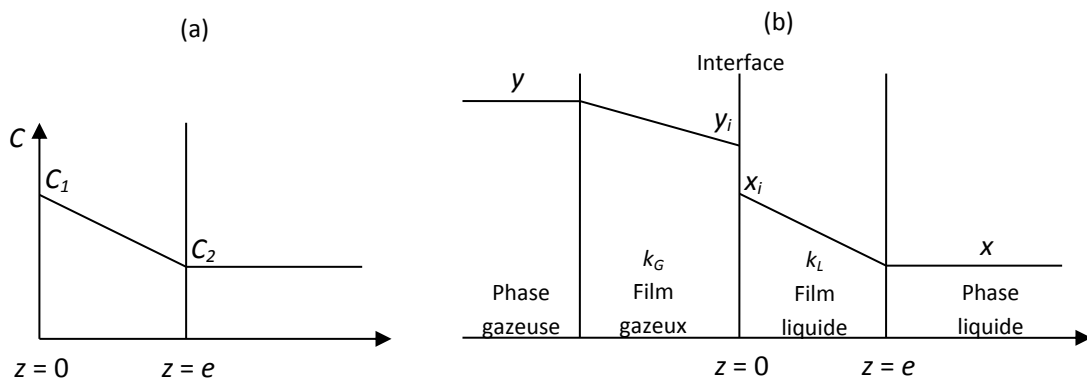


Figure 1.5. Représentation des modèles du film (a) et du double film (b).

Lewis et Whitman (1924) ont proposé le modèle du double film pour lequel il existe, dans chaque phase, un film où le transport a lieu uniquement par diffusion (cf. figure 1.5 b). Les hypothèses sont les suivantes :

- Entre les deux phases, l'interface est sans épaisseur physique.
- À l'interface, les concentrations dans chacune des phases sont à l'équilibre et sont reliées par la loi de Henry : $y_i = m x_i$.
- De chaque côté de l'interface, le transport du composé se fait uniquement par diffusion dans un film d'épaisseur finie.
- Pour chacune des phases, un coefficient de transfert est défini (k_G^0 et k_L^0 en $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$).
- En dehors des films liquides et gazeux, les concentrations sont uniformes.
- Le transport à travers les deux films s'effectue en régime permanent (sans terme d'accumulation).

Le flux spécifique, ϕ en $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, s'exprime pour chaque phase comme le produit du coefficient de transfert de matière et de la force motrice (E 1.11). Les coefficients de transfert n'ont pas de sens

physique à proprement parler. Leur définition dépend du choix de la différence de potentiel représentant la force motrice provoquant le transfert.

$$\phi = k_G^0 (y - y_i) = k_L^0 (x_i - x) \quad (\text{E 1.11})$$

Les concentrations à l'interface ne sont pas mesurables. C'est pourquoi, on utilise les titres à l'équilibre x^* et y^* ($x^* = y/m$ et $y^* = mx$) de la manière suivante :

$$y - y^* = (y - y_i) + (y_i - y^*) \quad (\text{E 1.12})$$

Soit, en utilisant l'équation d'équilibre :

$$y - y^* = (y - y_i) + m(x_i - x) \quad (\text{E 1.13})$$

Les conductances globales de transfert, K_G^0 et K_L^0 en $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$, sont définies par :

$$\phi = K_G^0 (y - y^*) = K_L^0 (x^* - x) \quad (\text{E 1.14})$$

Les relations entre les coefficients de transfert de film (k_L^0 et k_G^0) et les coefficients de transfert globaux (K_L^0 et K_G^0) sont les suivantes :

$$\frac{1}{K_G^0} = \frac{1}{k_G^0} + \frac{m}{k_L^0} \quad (\text{E 1.15})$$

$$\frac{1}{K_L^0} = \frac{1}{k_L^0} + \frac{1}{mk_G^0} \quad (\text{E 1.16})$$

Il existe deux cas limites où les coefficients globaux se simplifient. Si le composé est peu soluble dans la phase liquide (m très grand), la relation E 1.16 devient $K_L^0 = k_L^0$. La résistance de transfert se situe alors uniquement dans la phase liquide. À l'inverse, si le composé est très soluble (m très petit), la résistance se situe côté gaz.

Il faut noter qu'un simple changement d'unité permet de passer des coefficients de transfert spécifique exprimés en $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$ et notés k_G^0 , k_L^0 , K_G^0 et K_L^0 aux coefficients de transfert exprimés en m s^{-1} et notés k_G , k_L , K_G et K_L :

$$k^0 \left[\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2} \right] = k \left[\text{m s}^{-1} \right] \frac{\rho \left[\text{kg m}^{-3} \right]}{M \left[\text{kg mol}^{-1} \right]} \quad (\text{E 1.17})$$

Où ρ (kg m^{-3}) est la masse volumique de la phase et M (kg mol^{-1}) est la masse molaire du composé transféré. Le modèle du double film est simple à utiliser et s'applique à des cas d'absorption avec ou sans réaction. D'autres modèles ont été développés tel que le modèle de pénétration de Higbie (1935) qui suppose que le temps de contact entre les phases est trop court pour que le transfert se fasse en régime permanent. Dans ce modèle, des paquets de fluide entrent au contact de l'autre phase pendant un temps d'exposition t_c . Pendant ce temps, le paquet atteint la concentration d'équilibre à l'interface. Après un temps t_c , les paquets à l'équilibre retournent au sein du fluide et sont remplacés par d'autres. D'après le modèle de Higbie, le coefficient de transfert est

proportionnel à la racine carrée du coefficient de diffusion et inversement proportionnel à la racine carrée de t_c .

Le modèle proposé par Danckwerts (1951) est dérivé de celui de Higbie. Les paquets de fluide sont exposés un certain temps à la seconde phase avant de retourner au sein du fluide. Cependant, le temps d'exposition à l'interface n'est pas constant. Le coefficient de transfert est alors proportionnel à la racine carrée du coefficient de diffusion et de la fréquence de renouvellement.

Coefficients de transfert

Les coefficients de transfert permettent de caractériser la facilité de transfert au niveau de l'interface. Différentes corrélations sont disponibles selon le type de contacteurs (à bulles, à gouttes ou à film). Les paramètres d'influence sont nombreux : caractéristiques des fluides, dimensions du système, vitesses d'écoulement, etc. Les ordres de grandeurs des coefficients k_G et k_L pour différents contacteurs sont donnés dans le tableau 1.11 (Roustan, 2003).

Contacteurs	Type	Coefficient de transfert	
		k_G en 10^{-2} m s^{-1}	k_L en 10^{-4} m s^{-1}
Colonne à bulles	bulles	1 - 5	1 - 5
Gazo-siphon	bulles	1 - 5	2 - 5
Mélangeurs statiques	bulles	1 - 5	5 - 20
Hydro-éjecteurs	bulles	1 - 5	1 - 5
Colonnes à plateaux perforées	film et bulles	1 - 5	1 - 5
Colonnes à garnissage	film	1 - 5	0,5 - 4
Colonnes à pulvérisation	gouttes	0,1 - 2	1 - 4
Éjecteur et venturi	gouttes	1 - 5	3 - 7

Tableau 1.11. Ordres de grandeurs des coefficients k_G et k_L pour différents contacteurs (Roustan, 2003).

1.4.4. Données numériques pour des composés organiques volatils de l'air intérieur

Les propriétés physico-chimiques de cinq des composés organiques volatils déclarés comme polluants très prioritaires et prioritaires par l'OQAI (Alméras, 2010) sont regroupées dans le tableau 1.12. Il est important de noter que la constante de Henry, qui régit le partage d'un composé entre l'air et l'eau, est très variable selon les composés. Elle est augmentée de 4 ordres en passant d'un composé très soluble comme le formaldéhyde à un composé très peu soluble comme de toluène.

	Formaldéhyde (HCOH)	Acétaldéhyde (C ₂ H ₅ COH)	Benzène (C ₆ H ₆)	Toluène (C ₆ H ₅ CH ₃)	Ethylbenzène (C ₆ H ₅ C ₂ H ₅)
Masse molaire M (g mol ⁻¹)	30,026	58,08	78,114	92,141	106,167
Température normale d'ébullition T_b (K)	254,05	321,15	353,24	383,78	409,35
Masse volumique ρ_{liquide} à 20°C (kg m ⁻³)	813,4	797,0	878,0	868,5	867,5
Volume molaire V_b à T_b (cm ³ mol ⁻¹)	36,91	76,02	95,83	118,10	139,67
Coefficient de diffusion $D_{i/\text{air}}$ 10 ⁵ (m ² s ⁻¹)					
10 °C	1,57	0,98	0,85	0,79	0,71
20 °C	1,67	1,05	0,90	0,84	0,75
30 °C	1,78	1,11	0,95	0,89	0,80
Coefficient de diffusion $D_{i/\text{eau}}$ 10 ⁹ (m ² s ⁻¹)					
10 °C	1,17	0,76	0,76	0,59	0,60
20 °C	1,58	1,03	1,02	0,80	0,80
30 °C	2,05	1,33	1,33	1,03	1,05
Pression de vapeur P_s (Pa)					
10 °C	316 000	21 981	6 046	1 676	512
20 °C	442 000	34 397	9 985	2 926	954
30 °C	604 000	51 983	15 853	4 895	1 692
Constante de Henry $H_{px\text{-eau}}$ (Pa)					
10 °C	521	1,57 10 ⁵	1,59 10 ⁷	2,05 10 ⁷	1,91 10 ⁷
20 °C	1240	3,12 10 ⁵	2,51 10 ⁷	3,08 10 ⁷	3,32 10 ⁷
30 °C	2780	5,90 10 ⁵	3,84 10 ⁷	4,51 10 ⁷	5,56 10 ⁷
Solubilité S (g m ⁻³)					
10 °C	($p_i = 1$ Pa) 3 200	($p_i = 1$ Pa) 20,5	($p_i = 6 \cdot 10^3$ Pa) 1 630	($p_i = 1$ Pa) 250	($p_i = 500$ Pa) 154
20 °C	1 340	10,3	1 035	166	88,6
30 °C	597	5,40	675	113	52,8
Rapport de solubilité $\alpha_{i\text{-eau}} = C_{i\text{-eau}}/C_{i\text{-air}}$					
10 °C	25,1 10 ⁴	832	8,22	6,38	6,84
20 °C	10,9 10 ⁴	433	5,38	4,38	4,07
30 °C	5,01 10 ⁴	236	3,63	3,09	2,51
Coefficient de partage air-eau $m = y/x$					
10 °C	0,005	1,61	163	209	195
20 °C	0,012	3,09	248	305	328
30 °C	0,027	5,66	368	432	532

Tableau 1.12. Propriétés physico-chimiques de cinq COV (Roustan, 2003).

1.5. La photocatalyse

1.5.1. La réaction de catalyse hétérogène

La photocatalyse est une réaction de catalyse hétérogène où le catalyseur est activé par un rayonnement lumineux d'énergie suffisante. Un catalyseur idéal est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction chimique sans être elle-même transformée de façon définitive. L'activité catalytique dépend à la fois du degré de dispersion des agents actifs du catalyseur, de sa forme, de sa structure poreuse, de sa surface spécifique. En photocatalyse, les catalyseurs sont des semi-conducteurs tels que les oxydes ou les sulfures (TiO_2 , ZnO , CeO_2 , CdS , ZnS , etc.). Le dioxyde de titane est le catalyseur le plus utilisé en photocatalyse de par son faible coût et ses performances élevées (Mills et Le Hunte, 1997). Il est pris comme exemple pour présenter le mécanisme photocatalytique dans la suite de ce document. La réaction de catalyse hétérogène est classiquement décomposée en sept étapes (cf. figure 1.6) :

- Étape 1. La migration diffusionnelle des réactifs de la phase fluide vers la surface du grain de catalyseur : diffusion externe.
- Étape 2. La migration diffusionnelle des réactifs dans les pores du grain : diffusion interne.
- Étape 3. L'adsorption des réactifs.
- Étape 4. La réaction de surface ou superficielle.
- Étape 5. La désorption des produits de réaction.
- Étape 6. La diffusion interne des produits.
- Étape 7. La diffusion externe des produits.

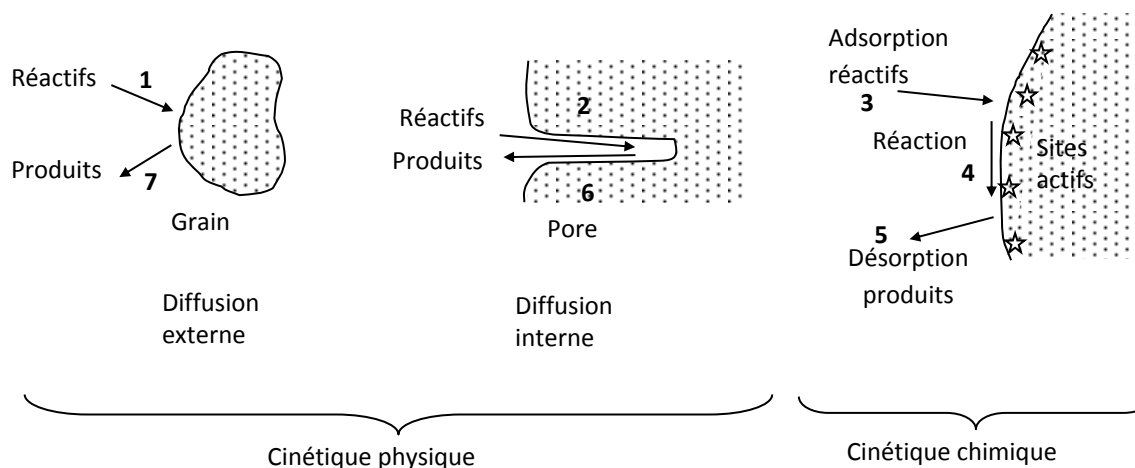


Figure 1.6. Les étapes classiques d'une réaction de catalyse hétérogène.

On parle de limitation par la cinétique physique, ou de régime diffusionnel, lorsque ce sont les étapes de transfert interne ou externe qui limitent la vitesse de dégradation. Quand ce sont les étapes d'adsorption, de désorption ou la réaction en surface qui sont les étapes les plus lentes, on parle de limitation par la cinétique chimique ou de régime chimique. Mehrotra et al. (2003) ont mis en évidence des phénomènes de limitation par le transfert de matière et de lumière lors de l'utilisation de suspension de particules de TiO_2 pour des charges en catalyseur élevées. En faisant varier les conditions expérimentales, ils ont pu identifier les domaines de limitation chimique, de limitation par le transfert interne et de limitation par le transfert de lumière.

1.5.2. Le mécanisme photocatalytique

Du point de vue de l'ingénieur, dans un premier temps, la photocatalyse peut être vue comme une « boîte noire » avec comme données d'entrée la masse de catalyseur, le flux de photons, la concentration en polluant, etc. Il est alors nécessaire de réaliser une étude paramétrique pour établir une loi expérimentale reliant la cinétique de réaction aux grandeurs principales, permettant ensuite des interpolations. Cette solution peut être satisfaisante pour le dimensionnement de procédés mais se révèle insuffisante pour comprendre les phénomènes physico-chimiques qui ont réellement lieu dans le catalyseur lorsqu'il est exposé à un flux lumineux.

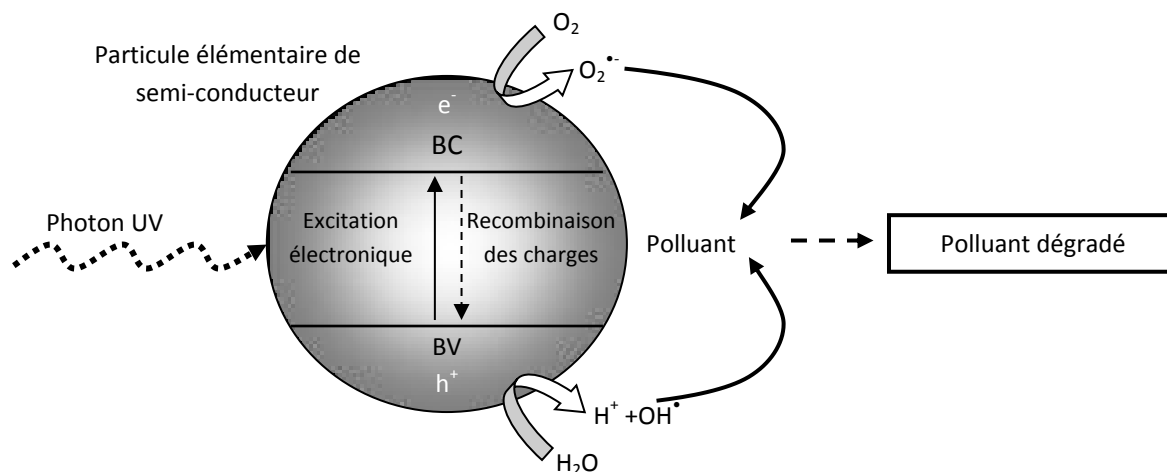


Figure 1.7. Principe de la photocatalyse sur un grain de semi-conducteur.

Dans ce paragraphe, pour décrire les réactions de photocatalyse par du dioxyde de titane, un mécanisme simplifié en sept étapes est présenté (cf. tableau 1.13). Ce mécanisme est couramment employé dans la littérature scientifique pour expliquer le mécanisme d'oxydation d'un polluant au contact d'un semi-conducteur. La photocatalyse est basée sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement. Chaque semi-conducteur est caractérisé par l'écart d'énergie, E_g , entre sa bande de valence et sa bande de conduction. L'absorption d'un photon d'énergie $h\nu$ supérieure au gap énergétique provoque le transfert d'un électron, e^- , dans la bande de conduction (BC) et la création d'un trou, h^+ , dans la bande de valence (BV) (cf. figure 1.7 et annexe A). Un électron de la bande de conduction et un trou de la bande de valence peuvent se combiner en dissipant de l'énergie sous forme de chaleur, être piégé à la surface du semi-conducteur ou réagir avec des composés accepteurs ou donneurs d'électrons présents à la surface. Les mécanismes de génération, de recombinaison et de transfert de charge ainsi que les temps caractéristiques de ces réactions sont décrits dans le tableau 1.13 (réactions R1 à R4) dans le cas du dioxyde de titane (Hoffmann et al., 1995). Les réactions élémentaires R2 et R3 correspondent au piégeage des charges e^- et h^+ . Le piégeage des charges est nécessaire pour limiter les recombinaisons et augmenter la probabilité de transfert de charge interfacial. Tamaki et al. (2007) ont observé que les porteurs de charges seraient piégés avec un temps caractéristique inférieur à 200 fs. La réaction R4 est une réaction de recombinaison. Les réactions R5 et R6 sont les réactions d'oxydoréduction qui ont lieu avec des composés donneurs ou accepteurs d'électrons absorbés à la surface ou présents à proximité de la surface du semi-conducteur. Dans les cas où le donneur est l'eau et où l'accepteur est l'oxygène, les réactions sont les réactions R5' et R6'. La présence de composés accepteurs ou donneurs dans le milieu permet de piéger les électrons et les trous et ainsi d'éviter les recombinaisons. La dégradation

des polluants a lieu soit directement avec les électrons et les trous à la surface (réactions R5 et R6), soit avec les espèces actives produites par l'eau et l'oxygène par exemple (réactions R7).

	Étape	Temps caractéristiques et références	
Génération des porteurs de charge			
(R1)	$TiO_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$	fs	
Piégeage des porteurs de charges			
(R2)	$h^+ \rightarrow h_{tr}^+$	< 200 fs	(Tamaki et al., 2007)
(R3)	$e^- \rightarrow e_{tr}^-$	< 150 fs	(Tamaki et al., 2007)
Recombinaison des porteurs de charge			
(R4)	$h^+ + e^- \rightarrow \text{chaleur}$	μs	(Peiró et al., 2006 ; Yoshihara et al., 2004)
Transfert de charge interfacial			
(R5)	$h^+ \left(\text{ou } h_{tr}^+ \right) + \text{Donneur} \rightarrow \text{Donneur}^+$	300 ps - 1 μs	(Tamaki et al., 2006 ; Yamakata et al., 2001)
(R5')	$h^+ + H_2O \rightarrow H^+ + OH^\bullet$		
(R6)	$e^- \left(\text{ou } e_{tr}^- \right) + \text{Accepteur} \rightarrow \text{Accepteur}^-$		
(R6')	$e^- \left(\text{ou } e_{tr}^- \right) + O_2 \rightarrow O_2^-$	10-100 μs	(Peiró et al., 2006 ; Yamakata et al., 2001 ; Yoshihara et al., 2004)
(R7)	$\left[\begin{array}{l} OH^\bullet + R \rightarrow \text{produits} \\ H^+ + R \rightarrow \text{produits} \\ O_2^- + R \rightarrow \text{produits} \end{array} \right.$		

Tableau 1.13. Mécanisme photocatalytique simplifié.

Les principales espèces impliquées dans le processus de dégradation photocatalytique sont :

- **Les trous :** Ils sont les principaux oxydants lors des réactions photocatalytiques. Ils seraient piégés en surface en moins d'une picoseconde et réagiraient ensuite fortement avec les espèces adsorbées.
- **Les radicaux OH^\bullet :** Ils sont formés par l'oxydation des hydroxydes ou de l'eau. Ils jouent un rôle important dans les premières étapes d'oxydation en particulier pour les composés qui s'adsorbent faiblement sur le dioxyde de titane. La durée de vie d'un radical OH^\bullet est d'environ 10 μs . Boehm et Hermann (1967) ont estimé le nombre maximal de groupements hydroxyles à la surface entre 5 et 15 par nm^2 .
- **Les radicaux $O_2^{\bullet -}$:** Les cas où le radical superoxyde est l'espèce qui réagit directement avec le polluant cible sont moins nombreux que pour h^+ et OH^\bullet . Cependant il s'agit de l'oxydant clé pour la dégradation de certains composés (Fujishima et al., 2008).
- **L'oxygène singulet 1O_2 :** L'oxygène singulet peut-être formé par la réaction d'un radical superoxyde et d'un trou. Sa durée de vie est d'environ 2 μs et dépend de l'environnement.
- **Le peroxyde d'hydrogène.**
- **L'oxygène.**

En réalité, le mécanisme de photocatalyse est probablement très complexe et dépend de nombreux paramètres. La durée de vie des radicaux formés va dépendre du milieu environnant (air ou eau), des conditions d'irradiation (UV-A, UV-visible ou spectre solaire). Le transport des charges est fonction de la nature du catalyseur, de la forme cristalline et de la direction de transport par rapport à la

structure cristalline. Pour tenter d’approfondir cette question, certaines de ces considérations sont discutées à l’annexe A. Elles sortent du contexte de ce travail, mais illustrent une certaine faiblesse de curiosité de scientifiques trop engagés dans du « problem solving » en faisant confiance aux publications précédentes sur le sujet, sans remise en cause des concepts, ni recherche d’approfondissement.

1.5.3. Le dioxyde de titane

1.5.3.1. Propriétés et structures cristallines

Le dioxyde de titane possède une largeur de bande interdite, E_g (« energy gap »), située entre 3 et 3,2 eV. Pour que le catalyseur soit activé par un photon, il faut qu’il reçoive, en une fois, une énergie supérieure au gap énergétique. L’énergie, ε , d’un photon est reliée à la longueur d’onde par la relation de Planck :

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{E 1.18})$$

Avec h la constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s), ν la fréquence (s^{-1}), c la vitesse de la lumière (m s^{-1}) et λ la longueur d’onde (m).

Le dioxyde de titane existe principalement sous trois formes cristallines : anatase, rutile et brookite. La forme cristalline la plus stable dépend de la taille des particules de dioxyde de titane (Zhang et Banfield, 2000). La forme anatase est la plus stable pour des particules de taille inférieure à 11 nm. La forme brookite est stable entre 11 et 35 nm. La forme rutile est stable au-delà de 35 nm. Il a été observé que les trois formes cristallines ont des activités et des rendements photocatalytiques différents. Les caractéristiques de la forme anatase sont les suivantes (Hurum et al., 2003):

- Gap énergétique 3,2 eV soit une longueur d’onde de 385 nm.
- Plus forte affinité d’adsorption avec les composés organiques que la forme rutile.
- Plus faible taux de recombinaison que la forme rutile.
- Piégeage des trous 10 fois plus rapide que la forme rutile.

La forme rutile présente un gap énergétique de 3,0 eV soit une longueur d’onde de 410 nm. Bien que la forme rutile puisse être activée par une partie du spectre visible, la forme anatase est reconnue comme étant la forme cristalline la plus efficace pour la réaction de photocatalyse. Les avantages de chacune des formes peuvent être réunis en utilisant un catalyseur mixte qui contient les deux formes cristallines. Les catalyseurs mixtes ont d’ailleurs révélé une plus grande efficacité que les catalyseurs constitués d’une seule forme cristalline (Hurum et al., 2003). Les électrons formés dans la forme rutile seraient captés par des sites de la forme anatase réduisant ainsi le nombre de recombinaisons électron-trou (Hurum et al., 2003). Une meilleure séparation des charges permet une plus grande efficacité photocatalytique.

1.5.3.2. Techniques de dépôt

Le dioxyde de titane peut être mis en œuvre de diverses manières, que ce soit en suspension ou déposé sur la surface d’un réacteur (Imoberdorf et al., 2007 ; Shephard et al., 2002), d’un garnissage

(Fernández et al., 2004 ; Sampaio et al., 2013), sur un support fibreux (Gérardin et al., 2013 ; Vincent et al., 2011) ou un monolithe (Keller et al., 2004 ; Ochuma et al., 2007).

Dans un procédé de traitement d'effluent liquide ou gazeux, l'emploi d'un catalyseur supporté présente l'avantage de ne pas nécessiter d'étape de filtration, processus inévitable dans le cas de l'utilisation d'une suspension de particules de TiO_2 (avec la difficulté de bien séparer des particules de très petite taille du fluide porteur à un coût énergétique « acceptable »). Les suspensions de particules nanométriques ou micrométriques de catalyseurs sont cependant intéressantes en raison de l'importante surface de contact et réactive proposée (Dijkstra, Buwalda, et al., 2001). Les principales méthodes de synthèse de dioxyde de titane supporté sont les suivantes :

- La méthode par imprégnation et calcination (dip-coating). Une solution contenant une suspension de particules de dioxyde de titane est mise au contact d'un support. L'excédent de solution est éliminé puis le support est calciné.
- La méthode « sol-gel ». Des précurseurs de type alcoolate de titane ($\text{Ti}(\text{OR})_n$) subissent une hydrolyse puis une condensation pour former un réseau Ti-O-Ti constituant le « gel ». Pour obtenir un film, la solution est déposée sur un support avant la formation complète du gel puis le solvant est évaporé.
- La méthode par dépôt en phase vapeur (CVD Chemical Vapor Deposition). La réaction chimique de formation du catalyseur a lieu entre les précurseurs en phase gazeuse à proximité du support.

La méthode de dépôt va influencer la qualité du film et ses capacités photocatalytique. Avec un dépôt sol-gel, le film sera par exemple beaucoup moins dense et souvent moins efficace qu'un dépôt par imprégnation-calcination (Lim et al., 2009). De plus, la géométrie du support choisi va également jouer un rôle sur les performances d'un réacteur. Dijkstra et al. (2003) ont comparé l'efficacité de quatre réacteurs contenant du TiO_2 supporté de différentes manières. Ils ont testé un lit fixe garni de bille de verre, un réacteur à fibre, un réacteur à membrane et un réacteur tubulaire. D'après leurs résultats, les réacteurs à membrane et à lit fixe présenteraient les meilleures performances en raison d'un meilleur transport de matière des composés à dégrader vers le catalyseur par rapport aux deux autres réacteurs.

1.5.3.3. Toxicité

Les particules de dioxyde de titane sont séparées en deux classes. Le dioxyde de titane fin ou forme micrométrique est constitué de particules primaires de diamètre compris entre 0,1 et 0,4 μm . Le dioxyde de titane ultrafin ou forme nanométrique correspond à des particules primaires de taille inférieure à 100 nm généralement compris entre 10 et 50 nm.

L'inhalation est la principale voie de pénétration du dioxyde de titane dans l'organisme. L'absorption percutanée n'est à ce jour pas clairement démontrée (Sadrieh et al., 2010). Les particules micrométriques sont irritantes pour les muqueuses respiratoires et oculaires. Les particules ultrafines sont responsables d'inflammation au niveau pulmonaire (Sager et al., 2008 ; Warheit et al., 2007). En 2006, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé le dioxyde de titane cancérigène possible pour l'Homme (catégorie 2 B). Le NIOSH (2011) recommande une valeur maximale d'exposition de 2,4 mg m^{-3} pour des particules fines de TiO_2 et une valeur de 0,3 mg m^{-3} pour des particules ultrafines pour une exposition professionnelle (10h/jour, 40h/semaine).

Le dioxyde de titane est aujourd’hui déjà utilisé dans de nombreux matériaux pour la construction et l’ameublement (bétons, tissus et verres autonettoyants) ainsi que dans des épurateurs photocatalytiques. Cependant, peu d’études se sont intéressées au risque de détachement des particules de dioxyde de titane des supports. En phase liquide, quelle que soit la méthode de dépôt, un détachement de particules des supports soumis à la transformation photocatalytique a été observé (Lim et al., 2009 ; Olabarrieta et al., 2012). De la même manière, en phase gazeuse, on peut s’attendre à un détachement du TiO_2 , notamment en raison de la dégradation du support lui-même par photocatalyse, en particulier s’il contient des matériaux organiques.

1.5.4. Les paramètres d’influence de la cinétique de dégradation

Pour optimiser la réaction de photocatalyse, il est nécessaire de maîtriser l’influence des principaux paramètres liés aux différents types de limitations possibles dans le processus global de photocatalyse. Par exemple, lorsque la dégradation est limitée par le transfert externe, il est possible de modifier la vitesse de circulation du fluide ou la géométrie du réacteur afin d’augmenter l’agitation dans le système. Les paramètres qui influencent la cinétique chimique sont nombreux : masse de catalyseur, longueur d’onde du rayonnement, concentration en polluant à dégrader, flux lumineux, température, pH, présence d’oxygène, d’eau ou de sous-produits.

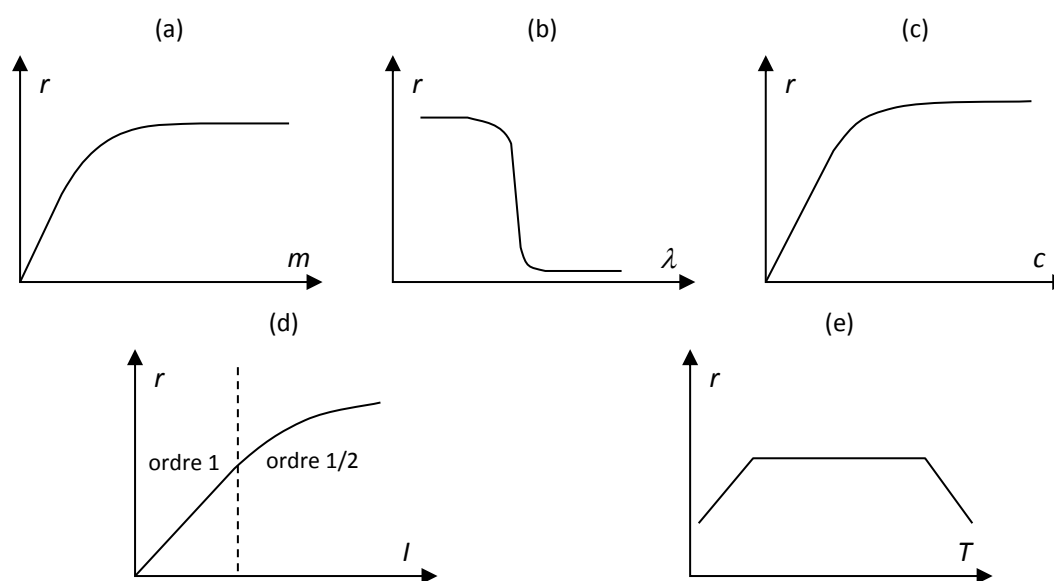


Figure 1.8. Influence des principaux paramètres sur la vitesse de dégradation photocatalytique.

(a) masse de catalyseur, (b) longueur d’onde du rayonnement, (c) concentration en polluant à dégrader, (d) flux lumineux et (e) température.

Que le catalyseur soit en suspension ou déposé sur une surface, la vitesse de réaction est proportionnelle à la **masse de catalyseur** jusqu’à une certaine masse limite (cf. figure 1.8 a). Cette masse dépend de la géométrie du photo-réacteur et des conditions opératoires. Elle correspond à la quantité maximale de catalyseur qui peut être correctement éclairée. Dans une réaction catalytique hétérogène pure, il n’y a pas de processus en phase homogène, la réaction a lieu uniquement en surface du catalyseur. Dans les conditions de régime chimique, c’est donc le nombre de sites, c’est-à-dire la quantité de catalyseur accessible, qui entre en jeu. Lorsque les processus physiques ne jouent pas de rôle sur la cinétique, la vitesse est proportionnelle à cette quantité de catalyseur. Les expressions suivantes sont utilisées :

- La vitesse spécifique superficielle, r_a mol s⁻¹ m⁻², qui est rapportée à l'aire de catalyseur.
- La vitesse spécifique massique, r_w en mol s⁻¹ g⁻¹, qui est rapportée à la masse de catalyseur.

À l'échelle du réacteur, pour une densité de TiO₂ déposé, d_{TiO_2} (g m⁻²), la vitesse surfacique, r_s en mol s⁻¹ m⁻², est égale à $r_w \times d_{TiO_2}$. De même, pour une concentration en TiO₂, c_{TiO_2} (g m⁻³), la vitesse volumique, r_v en mol s⁻¹ m⁻³, est égale à $r_w \times c_{TiO_2}$.

L'évolution de la vitesse de dégradation en fonction de la **longueur d'onde** suit globalement le spectre d'absorption du catalyseur avec un saut situé à une longueur d'onde correspondant au gap énergétique du semi-conducteur (cf. Figure 1.8 b). L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à E_g crée un électron plus énergétique et un trou plus « profond ». Le retour de l'électron et du trou à leur état normal a lieu après un certain temps dépendant de leur environnement (Shen et al., 2006 ; Turner et al., 2002) (cf. Annexe A). Ainsi Grela et Colussi (1999) auraient observé que le rendement quantique de dégradation peut être croissant avec l'excès d'énergie du photon par rapport à E_g .

La **concentration en réactif** influence la vitesse de réaction en suivant, par exemple, une loi de Langmuir-Hinshelwood ou une loi de puissance selon les modèles (cf. figure 1.8 c et § 1.5.5). Il faut noter que les concentrations utilisées dans les lois cinétiques sont les concentrations à la surface du catalyseur. Dans le cas où le transfert de matière est limitant, les concentrations à la surface du catalyseur et au sein du réacteur sont différentes.

Pour un **rayonnement lumineux** d'amplitude faible, la vitesse de réaction serait directement proportionnelle au flux de rayonnement étant donnée la nature de l'activation du photocatalyseur (cf. figure 1.8 d) (Herrmann, 2001). À partir d'une certaine valeur, la vitesse de réaction deviendrait proportionnelle au flux de rayonnement lumineux à la puissance 0,5. Pour un rayonnement d'amplitude très importante, de nombreuses paires électron-trou sont produites mais la réaction est limitée par le transfert des espèces à la surface du catalyseur. La vitesse serait alors indépendante de flux lumineux.

Les réactions photocatalytiques sont le plus souvent mises en œuvre à **température** ambiante. Pour des températures plus basses (inférieures à 0°C), la désorption des produits de réaction devient l'étape limitant la vitesse de réaction (cf. figure 1.8 e). L'augmentation de la température du milieu réactionnel ralentit l'adsorption des espèces sur le TiO₂ ce qui limite la vitesse du processus de dégradation.

Le **pH** modifie la charge des particules de catalyseur. Chaque catalyseur possède un point de charge zéro (PZC). Quand le pH est inférieur au PZC, la surface du catalyseur se charge positivement et attire les composés chargés négativement. Quand le pH est supérieur au PZC, le phénomène inverse se produit. Pour le TiO₂ Degussa P 25, le PZC se situe autour de 7,5 (Fernandez-Nieves et al., 1998). Le pH influence ainsi l'adsorption des composés à la surface du semi-conducteur et donc leur cinétique de dégradation.

L'**oxygène** a deux effets antagonistes. D'une part, il joue un rôle indispensable dans la dégradation de composés par photocatalyse. Il facilite la séparation des porteurs de charge en captant les électrons. Il génère des espèces actives comme O₂^{•-}, H₂O₂ et ¹O₂ et participe lui-même aux réactions. D'autre part, son adsorption sur le catalyseur peut concurrencer l'adsorption des espèces à dégrader. En

travaillant à une teneur constante en oxygène, l'influence de l'oxygène est englobée (masquée) dans une constante cinétique apparente.

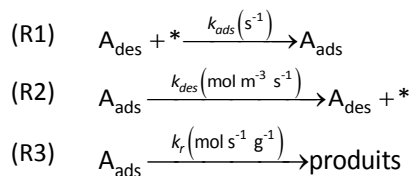
Dans le cas où la réaction a lieu en phase gazeuse, l'**humidité relative** joue un rôle prépondérant. La présence d'eau à la surface assure la production de radicaux OH[•] actifs. Cependant, les molécules d'eau occupent les sites actifs du catalyseur et peuvent gêner l'adsorption du polluant.

Une augmentation de l'**agitation** ou de la vitesse d'écoulement va améliorer le transfert de matière dans le réacteur. Un bon transfert de matière ne va pas augmenter la cinétique intrinsèque mais va assurer un transport efficace des espèces au sein de réacteur et diminuer la couche limite au niveau de la surface du catalyseur.

La vitesse de dégradation photocatalytique d'un composé se révèle difficile à prédire du fait de la possible limitation par le transfert de matière et par le nombre important de paramètres d'influence. Si les mécanismes intimes du processus photocatalytique sur un grain d'oxyde de titane ne sont que très imparfaitement maîtrisés à l'échelle nanométrique, les effets des processus physico-chimiques et de transport ne le sont pas beaucoup plus. Sur ces bases, pour une recherche engagée vers un objectif de prévention des risques professionnels, il y a eu obligation de rechercher l'efficacité (en laissant des pans de connaissance scientifique de base non stabilisés) plutôt qu'une vérité (qui répond à un engagement scientifique) dont l'atteinte est remise probablement à demain...

1.5.5. Les modèles cinétiques

Les premiers modèles cinétiques utilisés en photocatalyse sont ceux initialement destinés à la catalyse hétérogène tels que les modèles de Langmuir-Hinshelwood et d'Eley-Rideal. Ils mettent en jeu soit deux espèces adsorbées (modèle de Langmuir-Hinshelwood) soit une espèce adsorbée et une espèce désorbée (modèle d'Eley-Rideal). Le modèle cinétique phénoménologique le plus couramment employé est le modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH). Les étapes considérées sont celles d'adsorption du composé A, de désorption et de réaction de A à la surface :



Ce modèle repose sur trois hypothèses fondamentales :

- L'adsorption des espèces présentes obéit au modèle de Langmuir (surface parfaitement uniforme, coefficient de « collage » proportionnel à la surface libre).
- Les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à celle de la transformation chimique, qui est l'étape limitante déterminant la vitesse (edv).
- La transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

L'expression de la vitesse de dégradation r_w ($\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$) est alors :

$$r_w = \frac{k_r K_{\text{ads}} C}{1 + K_{\text{ads}} C + \sum_i K_i C_i} \tag{E 1.19}$$

Où k_r ($\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$) est la constante de vitesse de réaction, K_{ads} ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$) est la constante d'équilibre d'adsorption ($K_{ads} = k_{ads}/k_{des}$) et C (mol m^{-3}) est la concentration en réactif dans la phase liquide, K_i ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$) est la constante d'équilibre d'absorption du produit i présent dans le milieu à la concentration C_i (mol m^{-3}). À l'instant initial, la concentration en produit de réaction est nulle et la vitesse de dégradation s'écrit :

$$r_w = \frac{k_r K_{ads} C}{1 + K_{ads} C} \quad (\text{E 1.20})$$

La loi cinétique de Langmuir-Hinshelwood a été initialement utilisée pour les réactions de catalyse hétérogène (Scacchi et al., 1996) et ne prend notamment pas en compte l'influence du flux lumineux. Elle a d'abord été modifiée pour tenir compte de cette influence en supposant que la constante de réaction k_r est dépendante du flux lumineux (Hoffmann et al., 1995 ; Obee, 1996 ; Turchi et Ollis, 1990). Cependant, il a été observé que la constante K_{ads} est également fonction du flux lumineux (Emeline, Ryabchuk, et al., 2000 ; Emeline et al., 2005 ; Ollis, 2005b ; Xu et Langford, 2000).

Modèle	Hypothèses	Loi cinétique	Référence
I	Étapes (R1), (R2) et (R3). Étape (R3) limitante. Formation d'espèces actives proportionnelle à l'irradiance	$r = \frac{aI C}{1 + dC}$	(Hoffmann et al., 1995 ; Obee, 1996 ; Scacchi et al., 1996 ; Turchi et Ollis, 1990)
II	Étapes (R1), (R2) et (R3). Approximation des états quasi stationnaires (AEQS) sur les étapes (R1), (R2) et (R3). Formation d'espèces actives proportionnelle à l'irradiance	$r = \frac{aI C}{1 + bI + dC}$	(Ollis, 2005b)
III	Étapes (R1), (R2) et (R3). Ajout d'une étape de désactivation des espèces actives. Équilibre d'adsorption/désorption fonction de l'irradiance	$r = \frac{aI C}{bI + dC}$	(Emeline et al., 2005)
IV	Réaction entre OH^\bullet et le composé R : étape limitante. Constantes a , d et e différentes selon le mécanisme considéré ($\text{OH}^\bullet_{\text{ads}} + \text{A}_{\text{ads}}$, $\text{OH}^\bullet_{\text{ads}} + \text{A}_{\text{libre}}$, $\text{OH}^\bullet_{\text{libre}} + \text{A}_{\text{ads}}$ ou $\text{OH}^\bullet_{\text{libre}} + \text{A}_{\text{libre}}$). À faible intensité $n = 1$. À forte intensité $n = 0,5$.	$r = \frac{aI^n C}{1 + dC + \sum_{\text{produits}} e_i C_i}$	(Turchi et Ollis, 1990)
V	Loi expérimentale	$r = \frac{aI C}{bI + dC}$	(Emeline, Ryabchuk, et al., 2000)
VI	Loi expérimentale	$r = aI^n C^m$	(Emeline, Ryabchuk, et al., 2000)

n et m sont des puissances, a , b , c , d et e_i sont des constantes indépendantes du flux lumineux I et de la concentration C .

Tableau 1.14. Principales lois cinétiques utilisées en photocatalyse.

Les principales lois cinétiques utilisées en photocatalyse qui tiennent compte à la fois de la concentration en polluant et du flux lumineux ont été reprises dans le tableau 1.14. Parmi ces lois, les modèles I à IV sont des modèles phénoménologiques. Ces lois sont établies à partir du mécanisme réactionnel et des hypothèses faites sur la rapidité ou la prépondérance des phénomènes. Les constantes correspondent aux constantes de vitesse des actes primaires du mécanisme. Les lois V et VI sont des lois expérimentales dont les constantes ne sont pas liées à un mécanisme réactionnel.

Farhataziz et al. (1977) ont remarqué une similitude entre les données cinétiques existantes pour la dégradation de différents composés. Les radicaux hydroxyles OH^\bullet étant des intermédiaires réactionnels entre le semi-conducteur et les composés organiques oxydables, les auteurs ont supposé que l'étape de formation des radicaux hydroxyles OH^\bullet est l'étape limitante pour la dégradation d'un composé organique. Turchi et Ollis (1990) ont conforté cette hypothèse et ont déterminé les lois cinétiques de dégradation pour les quatre cas suivants pour la réaction entre le composé et le radical hydroxyle :

- La réaction a lieu entre les deux espèces absorbées
- Un radical non absorbé réagit avec la molécule organique absorbée
- Un radical absorbé réagit avec une molécule non absorbée
- La réaction a lieu entre les deux espèces non absorbées

Ils ont établi les lois cinétiques basées sur ces mécanismes et ont montré qu'elles sont de type Langmuir-Hinshelwood (cf. tableau 1.14 modèle IV).

Les auteurs de ces travaux (Emeline et al., 2005 ; Ollis, 2005a ; Turchi et Ollis, 1990) ont mis en avant que différents mécanismes cinétiques peuvent mener à des lois cinétiques ayant les mêmes dépendances en I et C . Ainsi l'adéquation entre un modèle cinétique et des données expérimentales n'est pas suffisante pour valider un mécanisme réactionnel. Même si une loi de type Langmuir-Hinshelwood représente de manière satisfaisante les données expérimentales, les constantes déterminées n'ont pas toujours de signification physique et ne permettront pas d'identifier le mécanisme réactionnel. L'ingénieur en Génie des Procédés, engagé dans un approfondissement scientifique est en principe gouverné, à la fois, par la quête de la maîtrise de principes fondamentaux d'une part, des recherches systémiques favorisant la création de valeur économique et sociale d'autre part, se retrouve en partie démuné par une certaine faiblesse des approches fondamentales, sans que l'on sache à « qui se fier »... Pour autant et malgré tout, pourra-t-il de manière robuste atteindre sa quête ? C'est ce qui va être présenté ci-après.

1.5.6. La dégradation photocatalytique du formaldéhyde

Le formaldéhyde étant une molécule simple, il a souvent été utilisé en photocatalyse pour comparer les performances des réacteurs (Sekiguchi et al., 2010), des photocatalyseurs (Liang et al., 2012 ; Shie et al., 2008 ; Tong et al., 2011) ou des modes de préparation du catalyseur (Ching et al., 2004 ; You et al., 2012). Certains travaux se sont également penchés sur la détermination de sa cinétique de dégradation en phases liquides ou gazeuses (Ao et al., 2004 ; Liu et al., 2005 ; Obee et Brown, 1995 ; Obee, 1996 ; Shin et al., 1996). En solution aqueuse, le formaldéhyde est présent sous forme hydratée (cf. paragraphe 1.1.1). Il s'agit donc, en réalité, de la cinétique de dégradation du méthanediol.

En phase liquide, l'utilisation d'une lampe à vapeur de mercure a mis en évidence la dégradation du formaldéhyde par photolyse pour des longueurs d'onde inférieures à 300 nm uniquement (Shin et al., 1996). Ces mêmes auteurs ont atteint la minéralisation complète du formaldéhyde par photocatalyse ($\lambda > 300$ nm) avec une suspension de TiO_2 . Lors de la dégradation par photocatalyse, une acidification passagère de la solution a été observée et attribuée à la formation d'acide formique. La comparaison des vitesses initiales au modèle de Langmuir-Hinshelwood donne une constante cinétique de

$1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ et une constante d'adsorption de $0,127 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Les essais de dégradation ont été réalisés à partir d'une solution de formaldéhyde à 37% stabilisée par du méthanol.

En phase gazeuse, Liu et al. (2005) ont adapté une cinétique d'ordre 1. Ils obtiennent une constante de $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ en milieu concentré et $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ en milieu faiblement concentré. Il s'agit donc d'un pseudo-ordre 1. Obee et Brown (1995) ont utilisé un modèle de Langmuir-Hinshelwood bi-moléculaire pour modéliser la cinétique de dégradation du formaldéhyde en phase gazeuse et rendre compte de l'influence de l'humidité. La courbe de la vitesse de dégradation en fonction du taux d'humidité possède un optimum autour de 15 %. Pour un niveau d'humidité inférieur, la production de radicaux hydroxyles nécessaires à la l'oxydation du formaldéhyde est insuffisante. Au contraire pour un niveau plus élevé, l'adsorption des molécules d'eau empêche la fixation du formaldéhyde à la surface du catalyseur. Pour des concentrations faibles en formaldéhyde (inférieures à $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$), ce modèle de Langmuir-Hinshelwood bi-moléculaire pourra être assimilé à une cinétique de premier ordre étant données les valeurs des constantes d'adsorption.

La dégradation du formaldéhyde par photocatalyse produit de l'acide formique comme intermédiaire et du dioxyde de carbone et de l'eau comme produit final que ce soit en phase liquide (Shin et al., 1996) ou en phase gazeuse (Ao et al., 2004).

1.5.7. La dégradation photocatalytique du toluène

La dégradation photocatalytique du toluène a été étudiée en phase liquide et en phase gazeuse. Le tableau 1.15 regroupe les sous-produits identifiés lors de la dégradation du toluène en phase liquide et gazeuse. La principale voie de dégradation du toluène dans l'air est la réaction avec les radicaux hydroxyles produits photochimiquement (Baltaretu et al., 2008) (cf. figure 1.9 a). Un mécanisme similaire est proposé par d'Hennezel et al. (1998) pour les premières étapes de la photocatalyse du toluène en phase gazeuse. La suite du mécanisme proposée par ces auteurs explique la formation de l'alcool benzylique, de l'acide benzoïque et d'autres produits cycliques secondaires (cf. figure 1.9). Le mécanisme d'ouverture du cycle benzénique est moins bien connu. Les sous-produits identifiés après l'ouverture du cycle sont principalement des acides carboxyliques et des aldéhydes. Les sous-produits majeurs identifiés par Irokawa et al. (2006) à la surface du catalyseur sont : l'acide oxalique ((COOH)₂), l'acide acétique (CH₃COOH), l'acide formique (HCOOH) et l'acide pyruvique (CH₃COCOOH). Des produits intermédiaires comme l'acide propionique (CH₃CH₂COOH), l'acide isovalérique ((CH₃)₂CHCH₂COOH) et l'acide succinique ((CH₂COOH)₂) ont également été détectés.

Références	Phase	Sous-produits principaux	Sous-produits secondaires
(Fujihira et al., 1981)	Gaz	Benzaldéhyde, crésol (ou méthyl phénol) o, m et p	-
(Méndez-Román et Cardona-Martínez, 1998)	Gaz	Benzaldéhyde	Acide benzoïque, alcool benzylique
(Augugliaro et al., 1999)	Gaz	Benzaldéhyde	Benzène, acide benzoïque, alcool benzylique, phénol, composés non-identifiés
(Marci et al., 2003)	Gaz	Benzaldéhyde	-
(Guo et al., 2008)	Gaz	Benzaldéhyde	Acide benzoïque, alcool benzylique 2-méthyl, p-benzoquinone, crésol (o, m et p)
(Irokawa et al., 2006)	Gaz	Benzaldéhyde	Acétaldéhyde, glyoxal, acide oxalique, acide pyruvique, acide propionique, acide isovalérique, acide succinique
(Debono et al., 2011)	Gaz	Benzaldéhyde, crésol (o, m et p)	Pentanal, heptanal, acroléine, 2-butanone, méthyl-vinyl-cétone, 2-méthylfurane, acétone, acétaldéhyde, formaldéhyde
(Fujihira et al., 1981)	Liquide	Benzaldéhyde, crésol (o, m et p)	-
(Marci et al., 2003)	Liquide	p-crésol, Benzaldéhyde	Pyrogallol (Benzène-1, 2, 3-triol), alcool benzylique, acide benzoïque, hydroquinone (benzène-1,4-diol), acide muconique

Tableau 1.15. Sous-produits de la dégradation du toluène par photocatalyse.

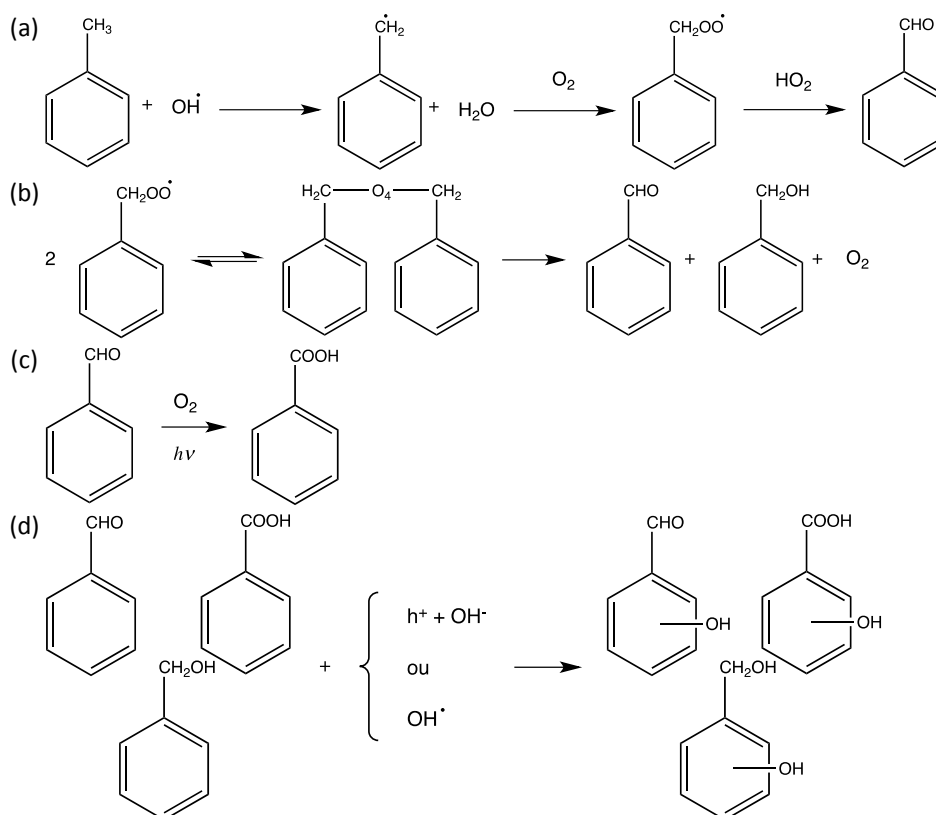


Figure 1.9. Mécanisme réactionnel de la dégradation du toluène (Baltaretu et al., 2008 ; d' Hennezel et al., 1998). Formation du benzaldéhyde (a), de l'alcool benzylique (b), de l'acide benzoïque (c) et de produits cycliques secondaires (d).

Conclusion

Dans le secteur tertiaire, près de 10 millions de salariés travaillent en France dans un bureau. Les campagnes de mesure réalisées dans les immeubles de bureaux révèlent régulièrement des concentrations en formaldéhyde supérieures aux valeurs recommandées par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur. La présence de ce composé cancérigène dans l'air intérieur s'explique par l'utilisation abondante du formaldéhyde dans les matériaux d'ameublement et de décoration. Dans la situation énergétique actuelle, ce problème est accentué par un renforcement de l'isolation des bâtiments et un taux de renouvellement d'air de plus en plus maîtrisé. Dans ce contexte, l'épuration de l'air proposé dans ce travail pourrait représenter une méthode efficace pour améliorer la qualité de l'air intérieur.

Il existe, sur le marché, toute une gamme de dispositifs destinés à améliorer la qualité de l'air intérieur par traitement direct de l'air. Les dispositifs d'épuration autonomes présentent l'avantage de s'adapter à tous les types de locaux qu'ils soient non ventilés, ventilés naturellement ou mécaniquement. La première étape de ces travaux consistera à étudier la pertinence de la mise en place d'un tel dispositif dans l'air intérieur. Pour cela, dans le chapitre 2, la simulation numérique des écoulements d'air dans un bureau sera utilisée pour évaluer l'efficacité *a priori* d'un épurateur autonome. Cette étude doit permettre de déterminer les paramètres de l'épurateur (débit et efficacité propre) pour lesquels la concentration en polluant dans la pièce est significativement diminuée.

Les épurateurs autonomes aujourd'hui disponibles traitent directement l'air ambiant par des technologies impliquant des réactions souvent non-totales ou dont l'achèvement n'est pas maîtrisé. En conséquence, des sous-produits de dégradation, parfois plus toxiques que le polluant de départ, peuvent se retrouver présents dans l'air intérieur. Afin de proposer un système en accord avec les fondamentaux du développement durable, la technologie retenue doit notamment permettre, à la fois, le piégeage et la dégradation des polluants majeurs et mineurs. Après une évaluation des différentes technologies possibles, l'absorption couplée à la photocatalyse en phase liquide semble la solution la plus satisfaisante pour atteindre cet objectif.

La photocatalyse est une technique d'oxydation qui a montré son efficacité sur un large panel de polluants. Cependant, il s'agit d'un processus non sélectif et susceptible, dans certaines conditions, de générer des sous-produits lors de la dégradation de molécules complexes. De plus, de nombreuses zones d'ombres subsistent quant au mécanisme scientifique détaillé de la photocatalyse. Une approche phénoménologique approchée de type « boîte noire », voire quand c'est possible « boîte grise » est souvent le seul moyen d'obtenir une loi cinétique utilisable. Étant donné la complexité du phénomène photocatalytique, il sera étudié, dans ce document, de manière découplée de l'étape d'absorption. Le chapitre 3 est dédié à la dégradation du formaldéhyde en phase liquide par une suspension de particules de dioxyde de titane excitées par de la lumière. On y cherchera à déterminer les paramètres d'influences et la cinétique de la réaction de dégradation. Cette configuration en suspension se révèle pratique pour l'étude paramétrique mais ne constitue pas une solution satisfaisante pour une application dans l'air intérieur du fait de l'émission éventuelle de particules de catalyseur dans l'air.

Après avoir démontré la possibilité de dégrader le formaldéhyde par photocatalyse, le chapitre suivant s'intéressera à la photocatalyse sur le toluène. Ce polluant de l'air intérieur est plus complexe et plus stable que le formaldéhyde. Le but de ce chapitre est de montrer qu'il est possible, en opérant en système fermé, de dégrader des molécules complexes et leurs sous-produits. L'avantage de l'utilisation d'une phase liquide, permettant l'accumulation des polluants, sera alors mis en évidence par rapport au traitement direct de l'air ambiant.

Pour pallier l'éventuelle émission de catalyseur dans l'air, un garnissage composé d'anneaux Raschig imprégnés de dioxyde de titane sera conçu. Son efficacité sera évaluée dans un réacteur à lit fixe présenté au chapitre 5. Afin d'obtenir la loi cinétique, ce réacteur fonctionnant un circuit fermé nécessitera le développement d'un modèle qui tient compte à la fois de l'hydrodynamique du système, du transfert de matière au sein de la phase liquide et de la dégradation photocatalytique à la surface du catalyseur.

Le dernier chapitre s'intéressera à la conception d'un épurateur pilote couplant l'absorption et la photocatalyse et à l'évaluation de son efficacité pour traiter un flux continu de formaldéhyde. Le pilote de laboratoire sera constitué d'une colonne garnie d'anneaux Raschig et du réacteur photocatalytique présenté au chapitre 5. Son efficacité pour traiter l'effluent généré à l'échelle du laboratoire sera comparée à celle prédit par le modèle mathématique, pour différentes conditions expérimentales. La dernière étape de ces travaux consistera à examiner la faisabilité d'un épurateur fonctionnant de manière analogue au pilote de laboratoire pour l'épuration de l'air en situation réelle.

Chapitre 2. Simulation numérique pour une évaluation *a priori* de l'efficacité d'un épuration autonome dans un bureau

Introduction

L'objectif de ce chapitre est de montrer la pertinence de l'utilisation d'un épurateur pour améliorer la qualité de l'air intérieur. On cherche à évaluer, grâce à la simulation numérique, l'efficacité, en termes d'exposition, d'un épurateur autonome de bureau. La simulation numérique est utilisée pour résoudre les équations de Navier-Stokes et permet de simuler la nature des écoulements et la répartition des polluants dans les locaux. Couplée à l'équation de conservation de l'énergie, elle permet aussi de calculer le champ de température. Pour cela, l'espace est découpé en un ensemble de mailles au sein desquelles les propriétés et les grandeurs sont considérées comme uniformes.

Cette méthode, largement employée dans le domaine de l'ingénierie classique, peut être mise en œuvre à des fins de prévention. Elle permet par exemple de prédire l'impact de l'installation d'un mur de séparation sur l'écoulement de l'air dans une pièce (Posner et al., 2003), de prévoir les effets d'un déversement accidentel de produit chimique dans un local de stockage (Siddiqui et al., 2012) ou encore d'estimer la quantité de polluant inhalé par un occupant en fonction de la position et du débit des bouches de ventilation (Hayashi et al., 2002).

Pour cette étude, les paramètres d'influence sont l'aération de la pièce (taux de renouvellement d'air), le débit source de polluant, les caractéristiques du réacteur (géométrie, dimensions, débit d'alimentation, rendement quantique) et sa localisation. La simulation numérique de l'écoulement et du transport du formaldéhyde est réalisée pour une chambre test représentant un bureau « type ».

2.1. Système simulé

La pièce simulée représente un bureau modèle de surface 15 m^2 ($5 \text{ m} \times 3 \text{ m}$) et de volume 45 m^3 alimenté en air neuf ne contenant pas de formaldéhyde par une ouverture de section carrée ($0,2 \text{ m} \times 0,2 \text{ m}$) située au plafond (cf. figure 2.1). La seule sortie d'air identifiée est la fuite par l'espace situé sous la porte de dimensions $0,8 \text{ m} \times 0,01 \text{ m}$. Rappelons que l'article R4222-6 du Code du Travail impose un débit minimal dans le cas d'une ventilation mécanique de $25 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ par occupant. Les simulations sont réalisées dans un bureau aux conditions dégradées (faible ventilation et forte source de formaldéhyde) afin de mettre clairement en évidence l'influence du dispositif d'épuration. Elles seront également effectuées pour une ventilation supérieure à celle recommandée par le Code du Travail. Les débits de ventilation Q_V étudiés sont 14 , 20 et $41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. La pièce est aménagée avec un bureau ($0,8 \text{ m} \times 0,03 \text{ m} \times 1,6 \text{ m}$), un rangement ($0,8 \text{ m} \times 0,75 \text{ m} \times 0,45 \text{ m}$) et une armoire ($0,45 \text{ m} \times 2 \text{ m} \times 1,2 \text{ m}$). La source de formaldéhyde, considérée comme homogène sur toute la surface, est placée au sol et a un débit d'émission de $146 \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Ce débit d'émission est caractéristique d'un matériau fortement émissif tel que certaines moquettes ou panneaux de particules utilisés dans l'ameublement (cf. tableau 1.3 (Afsset, 2009)). Dans ce volume, un épurateur parallélépipédique ($0,2 \text{ m} \times 0,2 \text{ m} \times 0,8 \text{ m}$) est placé arbitrairement à $0,6 \text{ m}$ du sol. Des simulations sont réalisées en positionnant le dispositif dans trois des angles envisageables de la pièce. Les coordonnées (x, z) des trois positions sont $(0,2 \text{ m}, 2,8 \text{ m})$ pour la position P1, $(4,8 \text{ m}, 2,8 \text{ m})$ pour la position P2 et $(4,8 \text{ m}, 0,2 \text{ m})$ pour la position P3. L'épurateur parallélépipédique a un débit, Q_G , et une efficacité propre, E_G , variables. L'air est introduit dans l'épurateur par la face supérieure et en est extrait par la face inférieure. L'écoulement à l'intérieur de l'épurateur, qui constitue ici un simple puits de consommation, n'est pas simulé.

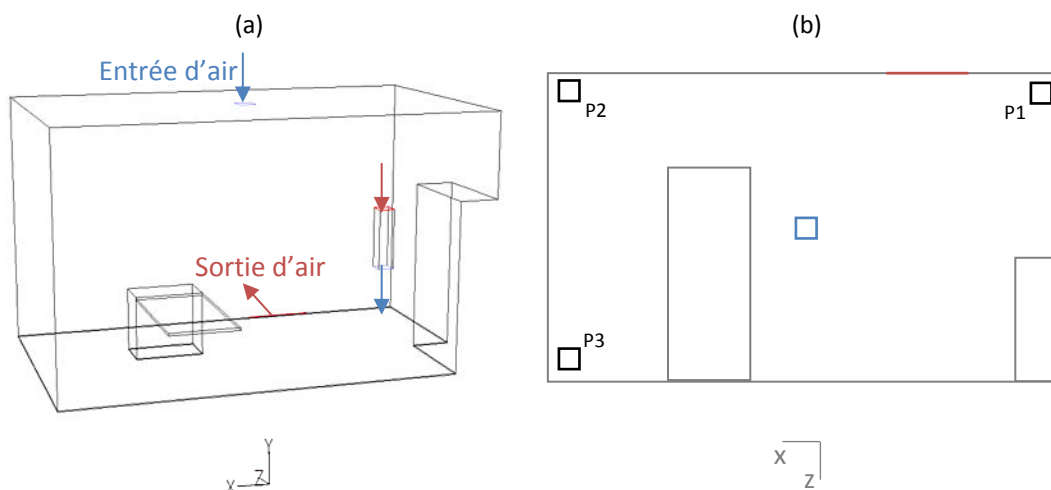


Figure 2.1. Géométrie de la pièce simulée avec le réacteur placé en position P1 (a) et plan des trois positions de réacteur possibles (b).

2.2. Choix d'un modèle de turbulence

La principale difficulté réside ici dans le choix du modèle de turbulence. Dans une pièce fermée, les vitesses d'air sont faibles et le régime d'écoulement est laminaire mis à part dans certaines régions de la pièce telles que les entrées ou sorties d'air de la ventilation. Le modèle retenu pour de telles conditions de simulations doit pouvoir prédire de manière satisfaisante les écoulements dans tout l'espace du domaine étudié. Il existe trois méthodes pour décrire numériquement les écoulements turbulents :

- La simulation numérique directe (DNS, Direct Numerical Simulation).
- La simulation des grandes échelles (LES, Large-Eddy Simulation).
- L'approche moyennée (RANS, Reynolds-Average Navier-Stokes).

Pour la simulation numérique directe (DNS), les équations de Navier-Stokes sont résolues sur une échelle spatiale très étendue qui va de l'échelle de dissipation (échelle de Kolmogorov) jusqu'à la dimension caractéristique du système. La DNS nécessite donc un maillage de résolution très fin. Le nombre de mailles nécessaire pour décrire la turbulence doit au moins être égale à $Re^{9/4}$ (Nieuwstadt, 1990). Le nombre de Reynolds, Re , est défini par l'équation E 2.1 où ρ_{air} est la masse volumique de l'air (kg m^{-3}), u_{air} la vitesse de l'air (m s^{-1}), L est la longueur caractéristique (m) et μ_{air} est la viscosité dynamique ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$).

$$Re = \frac{\rho_{air} \times u_{air} \times L}{\mu_{air}} \quad (\text{E 2.1})$$

Le nombre de mailles élevé rend la simulation numérique directe peu utilisable pour l'étude des écoulements de l'air au sein d'une pièce.

Dans la simulation des grandes échelles (LES, Large Eddy Simulation), les petites et les grandes échelles de la turbulence sont traitées différemment. Les petites échelles, supposées universelles, sont modélisées. Les grandes échelles, qui dépendent fortement des conditions aux limites, sont calculées. Cette méthode nécessite un maillage spatial fin et un pas de temps réduit. Elle est donc très coûteuse en temps de calcul.

L'approche moyennée (RANS) ne prend pas en compte le caractère fluctuant de la turbulence. Pour ce modèle, les variables sont décomposées en la somme d'une variable moyenne et d'une fluctuation. Appliqué à l'équation de Navier-Stokes, cela permet d'obtenir d'une part, les équations de l'écoulement moyen et d'autre part, un terme appelé tenseur des contraintes de Reynolds qui représente les effets de fluctuations. Différents modèles sont proposés pour modéliser l'influence de ce terme sur l'écoulement moyen. Boussinesq relie les vitesses de déformation au tenseur de contraintes de Reynolds en introduisant une viscosité turbulente. Les modèles basés sur la notion de viscosité turbulente sont :

- Les modèles algébriques. Par exemple : modèle de longueur de mélange de Prandtl.
- Les modèles à une équation de transport. Par exemple : Modèle *k-l*, Spalart-Allmaras.
- Les modèles à deux équations de transport. Par exemple : Modèles de type *k-ε* (standard *k-ε*, RNG *k-ε*, V2F *k-ε*, *k-ω*).

Si la turbulence est considérée comme non isotrope, l'écoulement ne peut pas être modélisé par les modèles ci-dessus. Dans ce cas, des modèles plus complexes faisant intervenir le tenseur de contraintes de Reynolds sont utilisés (ASM, Algebraic Stress Model par exemple).

Quelques travaux sur la prédiction des écoulements d'air dans des espaces clos sont présentés dans le tableau 2.1. Zhai et al. (2007) ont recensé les huit modèles de turbulence les plus utilisés pour la prédiction des écoulements dans l'air intérieur. Les performances de ces huit modèles ont ensuite été évaluées dans le cas d'une chambre test (Zhang et al., 2007). La principale conclusion est qu'il n'existe pas de modèle de turbulence universel. Le choix du modèle dépend des phénomènes prépondérants (par exemple convection naturelle ou forcée), du niveau de turbulence mais aussi de la précision recherchée et des capacités de calculs.

Références	Modèles de turbulence	Variables étudiées	Domaine
(Chen et Xu, 1998)	RANS – longueur de mélange RANS – standard <i>k-ε</i>	vitesse, température, concentration	2D et 3D - 54 m ³ 2 10 ² – 2 10 ⁴ mailles
(Siddiqui et al., 2012)	RANS – standard <i>k-ε</i>	temps, vitesse concentration	3D - 4096 m ³ 7 10 ⁵ mailles
(Posner et al., 2003)	Laminaire RANS – standard <i>k-ε</i> / RNG <i>k-ε</i>	vitesse	3D - 0,1 m ³
(Murakami et al., 1999)	RANS – standard <i>k-ε</i>	temps, vitesse concentration	2D
(Hayashi et al., 2002)	RANS – standard <i>k-ε</i>	vitesse, concentration, température	2D et 3D - 15 m ³ 1-2 10 ⁵ mailles
(Zhang et Chen, 2000)	LES	vitesse, température	3D - 47 m ³ 5 10 ⁵ mailles
(Emmerich et McGrattan, 1998)	LES	vitesse	3D - 81 m ³ 4 10 ⁶ mailles
(Zhang et al., 2007)	RANS – algébrique / RNG <i>k-ε</i> / LRN LS / SST <i>k-ω</i> / V2F / RSM IP LES DES – SA	vitesse, température	2D et 3D - 2,6 m ³ 2 10 ⁵ mailles

Tableau 2.1. Études et modèles de turbulence pour la prédiction des écoulements de l'air dans un environnement clos.

2.3. Conditions de simulations

Les logiciels utilisés sont les logiciels de maillage Gambit® et de simulation numérique Fluent®. Le volume de la pièce est maillé avec un maillage tétraédrique d'environ $2,6 \cdot 10^6$ mailles affiné au niveau des entrées et sorties. La dimension maximale de maillage est de 0,05 m.

Dans l'ouverture permettant l'apport d'air neuf, la vitesse est fixée à 0,094, 0,141 ou 0,281 m s^{-1} selon les trois débits de ventilation décrits précédemment. Des vitesses comparables ont pu être mesurées expérimentalement au voisinage des bouches d'apport d'air neuf dans le cas d'une ventilation naturelle. Dans l'ouverture permettant la sortie d'air de la pièce, le débit est imposé. Le formaldéhyde est émis par toute la surface au sol avec un débit d'émission de $146 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Aux parois, la vitesse est nulle et une loi de paroi logarithmique est utilisée pour décrire la coexistence des effets visqueux et turbulents. Aucun mécanisme d'adsorption/désorption n'est pris en compte aux parois. La face supérieure du réacteur est une sortie de matière de la pièce où le débit est fixé. Sur la face inférieure, considérée comme une entrée de matière, le débit et la fraction massique de formaldéhyde sont imposés sur la surface. L'efficacité du réacteur, E_G , est fixée arbitrairement à 0, 25, 50, 75 ou 95 %. Le titre massique en sortie du réacteur est calculé à partir du flux entrant dans le réacteur et de l'efficacité du celui-ci par une fonction utilisateur.

À la bouche d'apport d'air neuf, la dimension caractéristique est 0,2 m d'où un nombre de Reynolds compris entre 1300 et 3800 (cf. équation E 2.1). Le modèle de turbulence utilisé est le modèle $k-\varepsilon$. Ce modèle est recommandé pour les simulations des écoulements dans l'air intérieur (Zhai et al., 2007 ; Zhang et al., 2007). Le transfert du formaldéhyde se fait par diffusion et par convection dans l'air de la pièce. Le coefficient de diffusion moléculaire du formaldéhyde dans l'air est de $1,8 \cdot 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ (GSI Environmental, 2010). Dans cette étude, le système est considéré comme isotherme. En l'absence de convection forcée notable et en présence de sources de chaleurs localisées, il est évident que la convection thermique serait à considérer. Elle ne le sera pas dans le cas étudié qui ne présente pas de sources de chaleur et un écoulement par convection forcée important.

2.4. Cas de référence

Pour comparer les résultats des simulations, la concentration moyenne dans le volume, notée $\langle C \rangle$, est calculée. Le cas de référence idéal est celui d'une pièce parfaitement mélangée. La concentration volumique moyenne en formaldéhyde, $\langle C \rangle$ en $\mu\text{g m}^{-3}$, se calcule en fonction des débits de ventilation et d'alimentation du réacteur et de l'efficacité de celui-ci :

$$\langle C \rangle = \frac{F_e \times S}{Q_V + E_G \times Q_G} \quad (\text{E 2.2})$$

Où F_e est le débit d'émission de la source ($\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$), S est la surface de la source (m^2), Q_V est le débit de ventilation ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$), E_G est l'efficacité propre du réacteur et Q_G est le débit d'air dans le réacteur ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$). L'abattement est défini par rapport à la situation sans épurateur où la concentration moyenne est notée $\langle C_0 \rangle$. L'abattement, dans le cas d'une pièce parfaitement mélangée, s'exprime en fonction du rapport Q_V/Q_G et de l'efficacité propre du réacteur :

$$\text{Abattement} = 1 - \frac{\langle C \rangle}{\langle C_0 \rangle} = \frac{E_G}{Q_V/Q_G + E_G} \quad (\text{E 2.3})$$

On constate qu'un abattement satisfaisant nécessite de manière évidente des rapports Q_V/Q_G faibles. En d'autres termes, la mise en place d'un dispositif est d'autant plus utile que la ventilation de la pièce est faible.

2.5. Pièce sans épuration

L'écoulement dans la pièce avec l'épurateur à l'arrêt est simulé pour les débits volumiques de ventilation de 14, 20 et 41 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$. Les trois cas étant semblables, les lignes de courants ont été représentées seulement pour le débit le plus élevé (cf. figure 2.2 a).

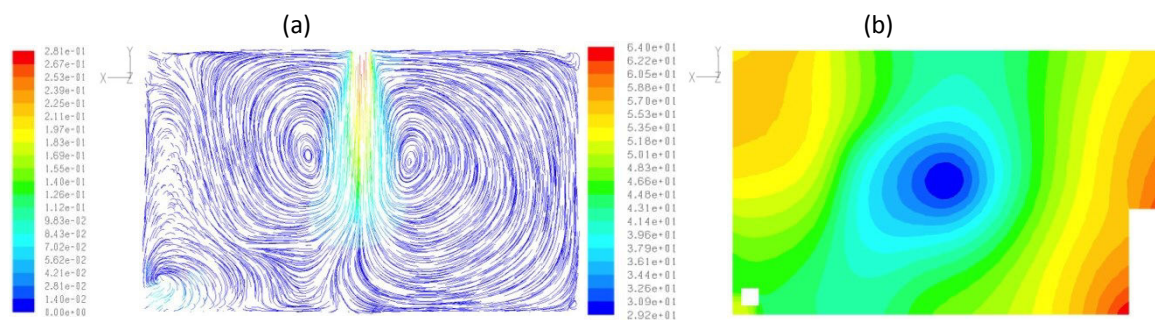


Figure 2.2. Lignes de courant colorées en fonction de la vitesse (m s^{-1}) dans le plan vertical $z = 1,5 \text{ m}$ (a) et champs de concentration en formaldéhyde ($\mu\text{g m}^{-3}$) dans le plan horizontal à 1 m du sol (b) ($Q_V = 41 \text{ m}^3 \text{h}^{-1}$).

Deux zones de recirculation sont présentes de part et d'autre du jet central correspondant à l'entrée d'air par la bouche située au plafond. Du côté du bureau, l'écoulement est modifié en raison de la présence de celui-ci et une zone de faible recirculation se forme à proximité. La répartition du formaldéhyde dans la pièce est présentée sur la figure 2.2 b pour le débit le plus élevé. Le champ de concentration a été représenté dans le plan horizontal à 1 m au-dessus du sol. La zone la moins concentrée est le centre de la pièce, c'est-à-dire sous la bouche d'entrée. À l'inverse, aux deux extrémités de la pièce, la concentration est plus élevée. Pour les simulations sans dispositif d'épuration avec un débit de ventilation de 14, 20 et 41 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$, les concentrations moyennes dans la pièce sont respectivement 151, 100 et 48 $\mu\text{g m}^{-3}$.

2.6. Influence du positionnement

Les positions du dispositif étudiées correspondent à des zones fortement concentrées (cf. figure 2.1 et figure 2.2 b). Pour cette simulation, le réacteur a une efficacité propre fixée à 75 % et un débit de 41 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$. Le débit de ventilation de la pièce est 41 $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$. Dans ces conditions, le taux d'abattement dans le cas d'une pièce parfaitement mélangée serait de 43 %. Les concentrations moyennes dans la pièce pour les trois positions présentées précédemment sont données sur la figure 2.3. L'abattement est calculé par rapport à la situation en l'absence d'épuration.

D'après les résultats présentés sur la figure 2.3, la position P1 est la plus défavorable avec seulement 17 % d'abattement. En position P3, le réacteur permet d'atteindre un taux d'abattement de 42 % égal au taux calculé pour une pièce parfaitement mélangée. Pour expliquer la différence entre la position P1 et les deux autres positions, les champs de concentration sont représentés dans le plan vertical passant par le réacteur ($z = 2,8 \text{ m}$ pour P1 et P2 ou $z = 0,2 \text{ m}$ pour P3) (cf. figure 2.4).

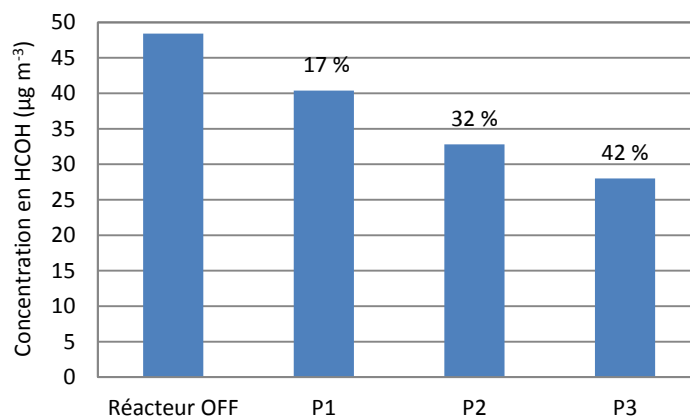


Figure 2.3. Concentration moyenne en formaldéhyde et abattement pour les trois positions P1, P2 et P3 ($Q_V = Q_G = 41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $E_G = 0,75$).

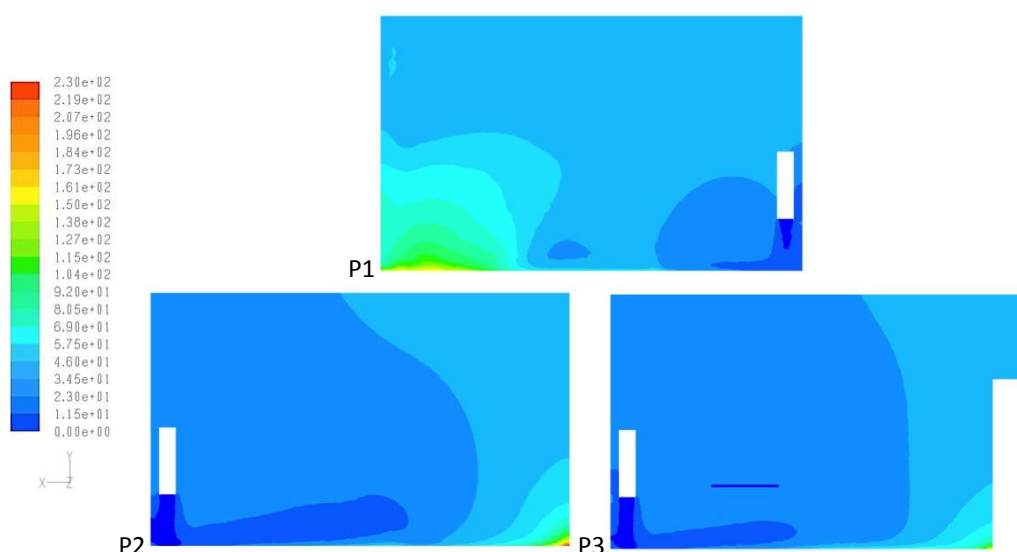


Figure 2.4 Champs de concentration en formaldéhyde ($\mu\text{g m}^{-3}$) dans le plan vertical passant par le réacteur pour les positions P1, P2 et P3 ($Q_V = Q_G = 41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $E_G = 0,75$).

La position P1 est défavorable car la sortie du réacteur est très proche de la sortie d'air de la pièce. L'air sortant par la porte a donc une faible concentration en formaldéhyde. La sortie d'air sous la porte ne constitue alors plus un puits de formaldéhyde. Le formaldéhyde s'accumule à l'extrémité opposée de la pièce. L'épuration doit être préférentiellement placée loin des entrées et sorties de la ventilation d'une part pour éviter les courts-circuits et d'autre part pour améliorer la circulation dans la pièce et l'entraînement du formaldéhyde.

2.7. Influence du débit du réacteur

La position P3 étant la plus favorable, l'étude de l'influence du débit du réacteur est menée dans cette configuration pour un débit de ventilation de $41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ et une efficacité propre du réacteur de 75%. Les débits du réacteur testés sont $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ et $61 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Les concentrations moyennes obtenues dans le volume et les taux d'abattement sont indiqués sur la figure 2.5.

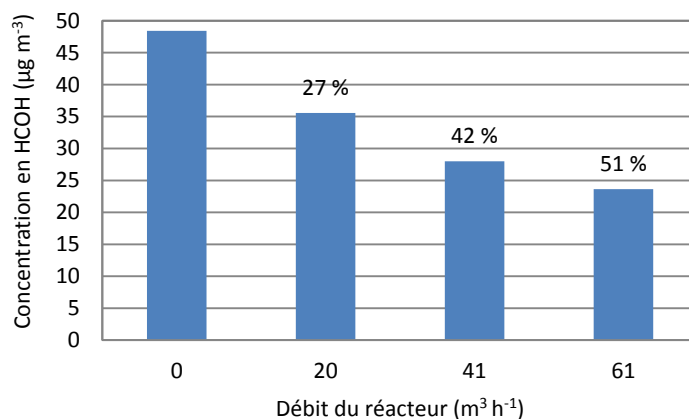


Figure 2.5. Concentration moyenne en formaldéhyde et abattement en fonction du débit du réacteur (Réacteur en P3, $Q_V = 41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $E_G = 0,75$).

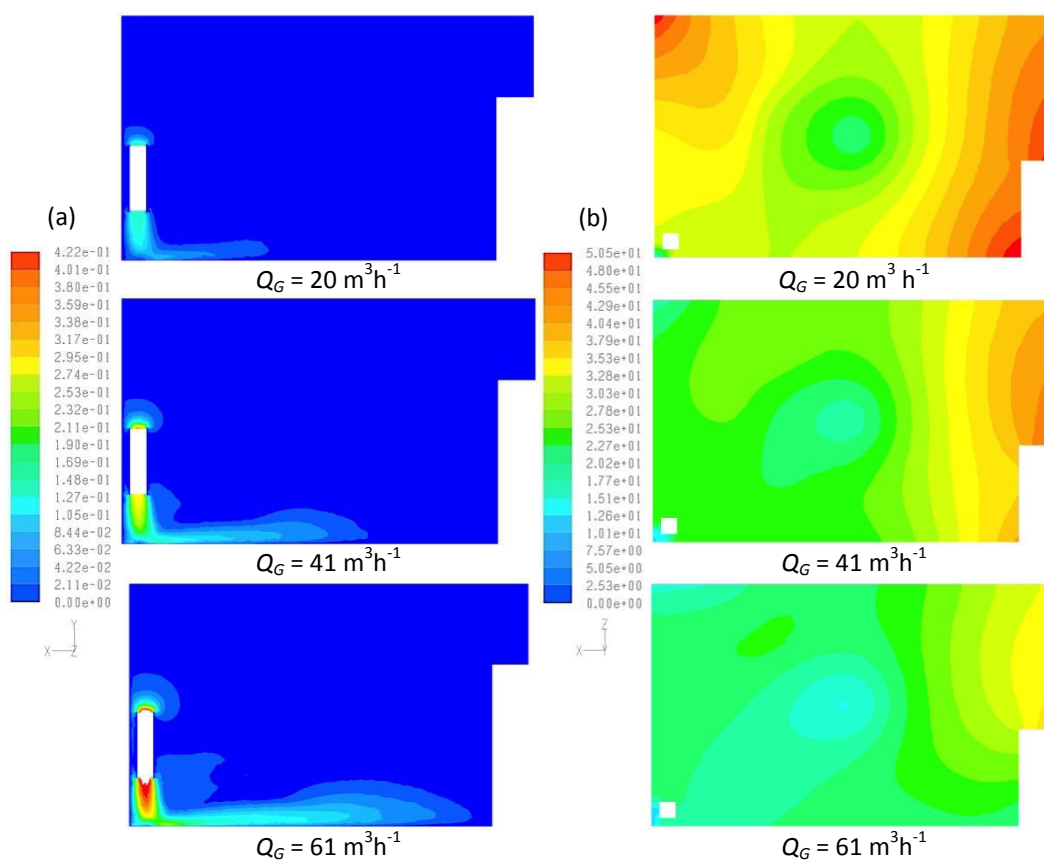


Figure 2.6. Champs de vitesse (m s^{-1}) dans le plan vertical passant par le réacteur (a) et champs de concentration en formaldéhyde ($\mu\text{g m}^{-3}$) dans le plan horizontal à 1 m du sol (b). (Réacteur en P3, $Q_V = 41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $E_G = 0,75$).

L'abattement est d'autant plus important que le débit dans le réacteur est élevé pour une efficacité propre du réacteur constante. Le tracé des champs de vitesse et de concentration en formaldéhyde (cf. figure 2.6) montre que la zone de la pièce impactée par l'épurateur s'étend lorsque le débit augmente. Au plus fort débit, le jet en sortie du réacteur atteint pratiquement le mur opposé. Cependant, la mise en place d'un tel dispositif dans le secteur tertiaire doit respecter les recommandations suivantes en termes de confort thermique et doit faire l'objet d'une acceptation par les personnels travaillant dans les bureaux. Rappelons que la vitesse maximale recommandée est

de $0,15 \text{ m s}^{-1}$ en hiver et de $0,25 \text{ m s}^{-1}$ en été. L'épurateur doit par conséquent être dimensionné de manière à respecter cette recommandation. Pour les trois débits simulés, les vitesses d'air en sortie de réacteur sont respectivement de $0,14$, $0,28$ et $0,42 \text{ m s}^{-1}$.

2.8. Influence du débit de ventilation

Pour étudier l'influence du débit de ventilation, le débit du réacteur est fixé à $41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ et son efficacité à 75 %. Les résultats pour des débits de ventilation de 14, 20 et $41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ sont présentés sur la figure 2.7. Le taux d'abattement est d'autant plus important que la ventilation dans la pièce est faible. Cela confirme une évidence, c'est que l'installation d'un épurateur autonome est judicieuse pour des pièces peu ou pas ventilées. Cette approche permettra donc d'envisager une optimisation entre les coûts de ventilation et d'épuration pour un confort des personnels donné.

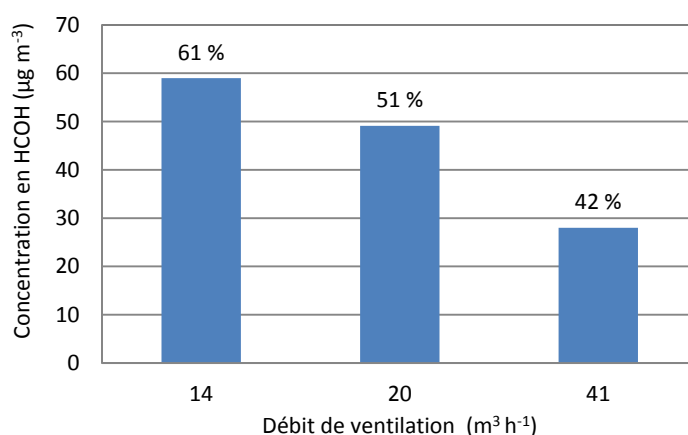


Figure 2.7. Concentration moyenne en formaldéhyde et abattement en fonction du débit de ventilation (Réacteur en P3, $Q_G = 41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $E_G = 0,75$).

2.9. Influence de l'efficacité propre du réacteur

La position P3 étant la plus favorable, l'étude de l'influence de l'efficacité propre est menée dans cette configuration. Pour simuler un réacteur avec une efficacité propre donnée, on définit une fonction utilisateur qui calcule d'une part le flux de formaldéhyde à l'entrée du réacteur et d'autre part la concentration en sortie du réacteur en fonction de l'efficacité propre et du flux entrant. Les efficacités étudiées sont 0, 25, 50, 75 et 95 %. Les cas simulés sont les suivants :

- Cas 1 : Débits de ventilation et du réacteur égaux et élevés : $Q_V = Q_G = 41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.
- Cas 2 : Débits de ventilation et du réacteur égaux et faibles : $Q_V = Q_G = 20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.
- Cas 3 : Débit de ventilation faible et débit du réacteur élevé : $Q_V = 20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ et $Q_G = 41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

Les taux d'abattement sont calculés dans le cas idéal pour des rapports Q_V/Q_G de 0,5 et de 1. Les taux d'abattement obtenus par la simulation et calculés dans le cas d'une pièce parfaitement mélangée en fonction de l'efficacité propre du réacteur sont donnés sur la figure 2.8.

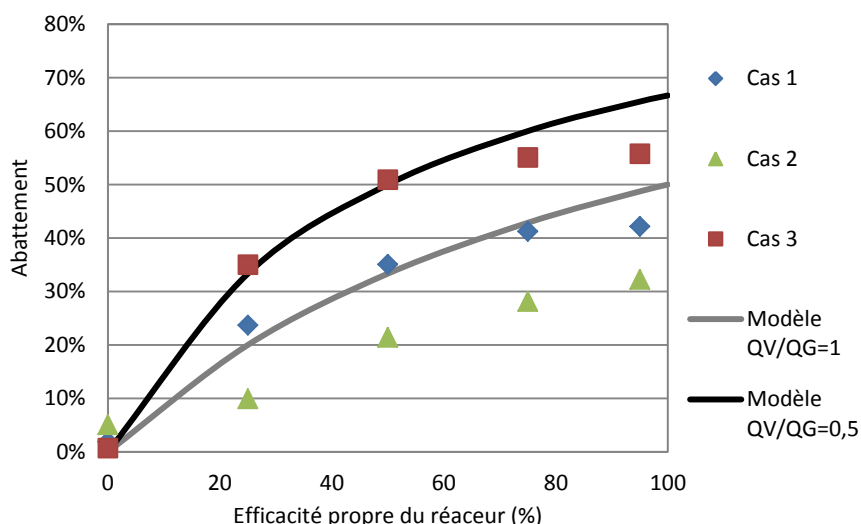


Figure 2.8. Abattement en fonction de l'efficacité propre du réacteur pour différentes conditions de débit.

Un rapport QV/QG de 0,5 permet d'atteindre un taux d'abattement supérieur à 50 % pour une efficacité propre du réacteur au moins égale à 50%. Pour un rapport de débits de 1, le taux d'abattement ne dépasse pas 50%.

Lorsque le débit du réacteur est élevé (cas 1 et 3), les taux d'abattement simulés sont proches de ceux obtenus par le calcul dans une pièce où l'air serait parfaitement mélangé. Un débit du réacteur élevé entraîne un meilleur mélange dans la pièce et évite la formation de zones mortes. La situation se rapproche alors d'une pièce où l'air serait parfaitement mélangé. Dans le cas où le débit est plus faible (cas 2), la recirculation dans la pièce est plus faible et les écarts sont plus importants.

Pour les cas 1 et 3, la situation est très proche du cas idéal jusqu'à une efficacité du réacteur d'environ 70 %. Pour une efficacité supérieure, le taux d'abattement pour les cas simulés n'augmente plus. Ceci s'explique par la présence de zones mortes dans la pièce au niveau desquelles le formaldéhyde stagne. Ces zones mortes ne peuvent être réduites que par une augmentation du débit du réacteur ou par une modification de son emplacement. L'absence d'augmentation du taux d'abattement entre 75 et 95 % d'efficacité propre indique également qu'il n'est pas nécessaire de chercher à dimensionner un dispositif avec une efficacité propre supérieure à 75 %.

Conclusion

L'objectif de cette étude était la détermination de l'impact d'un dispositif d'assainissement en termes de concentration en fonction des paramètres d'aération de la pièce (taux de renouvellement d'air, débit source de polluant), des caractéristiques du réacteur (géométrie, dimensions, débit d'alimentation, efficacité) et de sa position dans la pièce. Cette approche ne prétend pas prévoir l'efficacité de la mise en place d'un épurateur quelles que soient les conditions d'installation (taille de la pièce, sources, ventilation). Elle fournit des éléments pour juger de la pertinence d'utiliser un épurateur autonome dans une pièce et permet de disposer également d'une idée des conditions de fonctionnement (débit et efficacité propre). D'après les simulations effectuées, il est recommandé de positionner l'épurateur loin des entrées et sorties de la ventilation afin d'éviter les courts-circuits et d'augmenter la circulation dans la pièce et l'entraînement du formaldéhyde. Ces simulations permettent de déterminer les gammes de débit et d'efficacité pour obtenir un taux d'abattement maximal. L'abattement est supérieur à 50 % pour un rapport de débit de ventilation sur débit du réacteur de 0,5 et pour une efficacité propre du réacteur d'au moins 50 %. Les paramètres de fonctionnement établis d'après les simulations seront à confronter aux contraintes techniques et réglementaires pour la réalisation d'un tel dispositif, ainsi qu'aux conditions de confort, réglementaires et d'acceptation par les employés du secteur tertiaire. Le dispositif d'assainissement proposé doit notamment avoir un encombrement limité, être le plus silencieux possible et ne doit pas provoquer de mouvement d'air inconfortable.

Les simulations réalisées dans ce chapitre sont indépendantes de la technologie mise en œuvre dans l'épurateur. L'étude bibliographique des techniques de traitement des polluants chimiques a montré qu'une solution optimale devait avantageusement être composée d'une étape de rétention des composés (par adsorption ou absorption) puis d'une étape de dégradation. L'absorption, particulièrement efficace pour le formaldéhyde, est un procédé bien maîtrisé industriellement. La photocatalyse en phase liquide a été retenue comme technique de dégradation. On a vu lors de l'étude bibliographique, qu'il subsiste de nombreuses questions scientifiques sur les mécanismes détaillés de la photocatalyse qui impose de traiter le processus photocatalytique de manière globale. Dans le chapitre suivant, on étudiera l'influence de différents paramètres sur la cinétique de dégradation du formaldéhyde par photocatalyse dans un réacteur fermé relativement simple dans lequel des particules de dioxyde de titane sont maintenues en suspension. Cette étude devrait révéler les paramètres importants à prendre en compte pour le dimensionnement d'un appareil photocatalytique.

Chapitre 3. Dégradation photocatalytique du formaldéhyde par une suspension de TiO₂

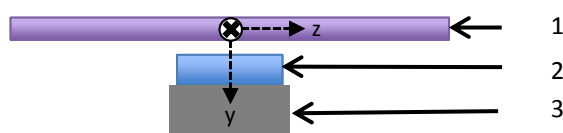
Introduction

L'étude bibliographique a montré que la photocatalyse peut être une solution intéressante pour la dégradation de nombreux composés organiques et notamment pour le formaldéhyde. Afin de concevoir un épurateur capable d'absorber le formaldéhyde contenu dans l'air et de le dégrader en phase liquide, la connaissance de la cinétique de la réaction photocatalytique est indispensable. La démarche proposée ici consiste à étudier les phénomènes de photocatalyse et d'absorption de manière découplée. Pour la photocatalyse, on va chercher en particulier les paramètres importants à prendre en compte pour le dimensionnement d'un appareil photocatalytique. Ce chapitre porte donc sur un réacteur photocatalytique fermé dans lequel est introduit une solution contenant du formaldéhyde à une concentration connue. Dans ce réacteur, le catalyseur est présent sous forme de particules en suspension dans la phase liquide. Les influences de l'agitation, de la température, de la teneur en oxygène, de l'irradiation et de la concentration initiale sont étudiées. Les données expérimentales sont comparées aux modèles cinétiques recensés dans la littérature.

3.1. Matériels et méthodes

3.1.1. Dispositif expérimental

La dégradation du formaldéhyde est réalisée dans un réacteur photocatalytique fermé en phase liquide. Le réacteur est constitué d'un récipient en verre borosilicaté de 14 cm de diamètre contenant le catalyseur maintenu en suspension dans le liquide (cf. figure 3.1). Le photocatalyseur utilisé est du TiO₂ Degussa P25 (CAS 13463-67-7, surface BET 35-65 m² g⁻¹) sous forme cristalline anatase à 80 % et rutile à 20 %. Les particules élémentaires font 21 nm de diamètre moyen et les agrégats entre 0,1 et 0,3 μm (Dijkstra, Michorius, et al., 2001). Ce catalyseur a une masse volumique de 3,8 10³ g m⁻³ (Chen et Ray, 1998). La concentration en TiO₂ dans la suspension est de 100 g m⁻³ et le volume de solution est de 2,5 10⁻⁴ m³.



Vue de coté

Figure 3.1. Dispositif expérimental : (1) lampes, (2) réacteur, (3) agitateur.

L'irradiation du réacteur est réalisée par trois lampes UV-A (tube fluorescent Philips TL-D 18W BLB) disposées au-dessus de celui-ci (cf. figure 3.1). Le spectre d'émission des lampes est centré sur 365 nm. Le verre borosilicaté est compatible avec l'utilisation d'un rayonnement UV-A (cf. figure 3.2). À partir du spectre de la lampe, il est possible de calculer qu'une irradiance de 1 W m⁻² correspond à une densité de flux de photon de 3,1 10⁻⁶ E s⁻¹ m⁻². L'irradiance à la surface de la solution est mesurée par un radiomètre UV (Gigahertz Optik X11-XD-9511, 315-400 nm). L'installation de filtres optiques entre les lampes et le réacteur permet de faire varier l'irradiation lumineuse à 27 %, 50 %, 66 % et 100 % de la valeur maximale. Les filtres optiques utilisés sont des grilles métalliques possédant différentes tailles de maille et différents diamètres de fil.

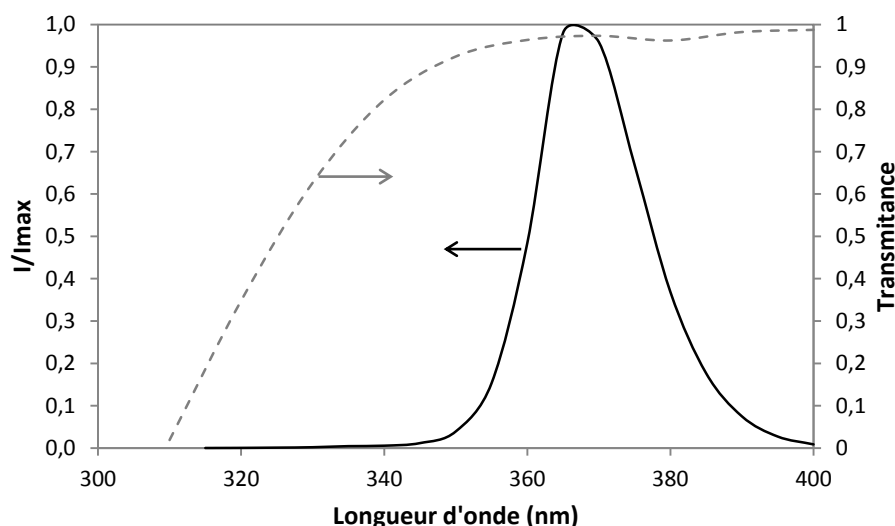


Figure 3.2. Spectre d'émission de la lampe UV-A (–) et spectre de transmission du verre borosilicaté d'épaisseur $1 \cdot 10^{-3}$ m (–)(Rubin, 1985).

Pour les différentes expériences, les suspensions de TiO₂ sont préparées et maintenues à l'abri de la lumière à température ambiante. Les solutions de formaldéhyde de concentrations situées entre $1,6 \cdot 10^{-2}$ et $3,4 \cdot 10^{-1}$ mol m⁻³ (soit entre 0,5 et 10 mg L⁻¹) sont obtenues à partir de solution commerciale de formaldéhyde à 16 % sans stabilisant. Pendant l'irradiation, la concentration en formaldéhyde dans le réacteur est suivie au cours du temps avec la méthode analytique décrite ci-dessous. Il a été vérifié que le formaldéhyde ne se dégrade pratiquement pas par photolyse sous irradiation aux UV-A.

3.1.2. Méthode d'analyse du formaldéhyde en milieu aqueux

La méthode analytique utilisée est dérivée de la réaction de Hantzsch (réaction de la β-dicétone et d'un aldéhyde). Li et al. (2007) ont sélectionné l'acéto-acétanilide comme β-dicétone permettant la synthèse d'un composé fluorescent à température ambiante réalisée dans un temps court (600 s) (cf. figure 3.3). Le composé cyclique formé est analysé en spectroscopie de fluorescence. Le composé émet à 470 nm sous une excitation à 370 nm.

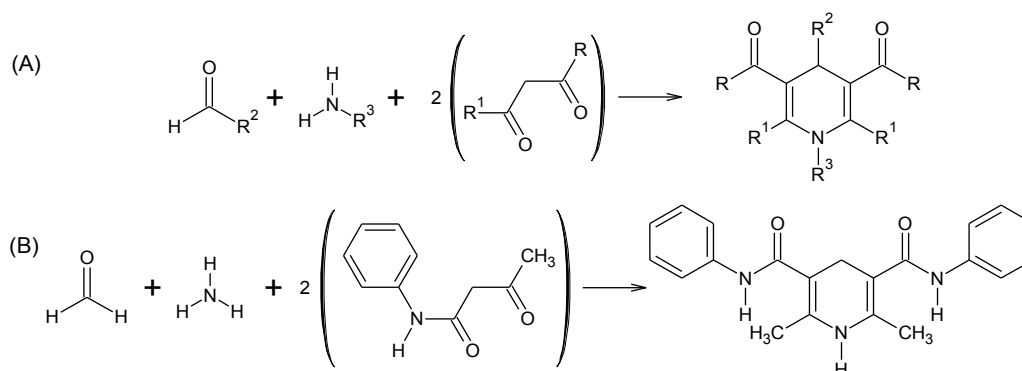


Figure 3.3. Mécanisme réactionnels. (A) Réaction de Hantzsch (B) Utilisation de l'acéto-acétanilide pour la détection du formaldéhyde

L'analyse consiste à mélanger 5 mL de solution d'acétate d'ammonium à 4,0 mol L⁻¹, 2 mL de solution d'acéto-acétanilide à 0,2 mol L⁻¹, 2 mL d'éthanol et 1 mL de solution de formaldéhyde à analyser. Après 10 minutes de réaction à température ambiante, l'émission à 470 nm est mesurée pour une

excitation à 370 nm (détecteur spectro-fluorimétrique Shimadzu, débit 17 $\mu\text{L s}^{-1}$, cellule de 12 μL). Une gamme d'étalonnage a été réalisée à partir d'une solution de formaldéhyde concentrée à 16 % sans stabilisant. La réponse obtenue est linéaire en fonction de la concentration dans la gamme de concentrations retenue.

3.2. Résultats expérimentaux

L'influence de différents paramètres comme l'agitation, la température, la concentration initiale en formaldéhyde, le flux lumineux reçu, l'aération de la solution sont étudiés. Un modèle cinétique décrivant la réaction dans nos conditions expérimentales et tenant compte des paramètres importants sera ensuite recherché.

3.2.1. Influence de l'agitation sur la vitesse de dégradation

Trois expériences sont menées à des vitesses d'agitation différentes (cf. figure 3.4). L'agitation est assurée par un barreau aimanté de 5 cm avec une vitesse de rotation de 150, 320 ou 500 tr min^{-1} . La gamme de vitesse a été choisie la plus large possible tout en conservant un agitateur et un barreau aimanté identiques. La concentration est suivie au cours du temps. Les taux de dégradation après 960 s sont respectivement de 95, 90 et 84 % pour 150, 320 ou 500 tr min^{-1} .

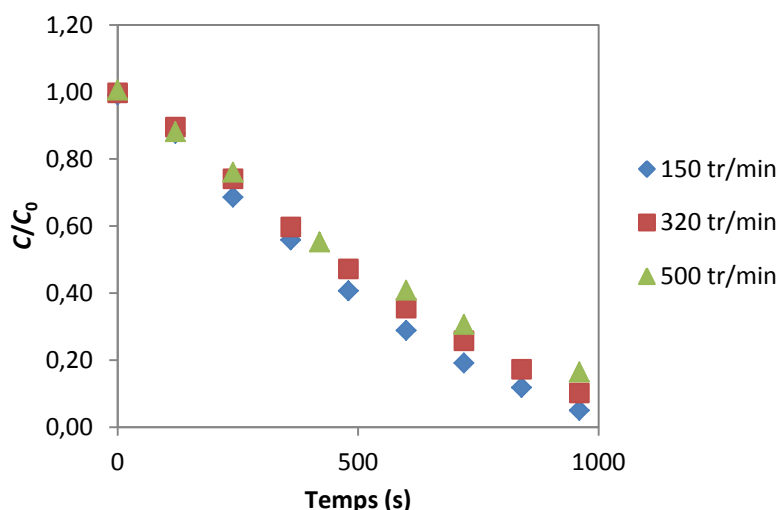


Figure 3.4. Influence de l'agitation sur la vitesse de dégradation ($C_0 = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$, $V = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$, $c_{\text{TiO}_2} = 100 \text{ g m}^{-3}$).

Une augmentation de la vitesse d'agitation facilite le transfert des réactifs et des produits vers la surface du catalyseur. Si le système est en régime de diffusion, l'augmentation de la vitesse d'agitation provoque une augmentation de la vitesse de réaction. Au contraire, si le système est en régime chimique, l'agitation n'a normalement pas d'influence sur la cinétique de dégradation (cf. § 1.5.4). Les résultats expérimentaux montrent une légère augmentation de la vitesse de dégradation lorsque la vitesse de rotation diminue. Le système semble plutôt limité par la cinétique chimique. L'augmentation observée pourrait être liée à une modification de la surface de la solution lorsque l'agitation augmente. L'apparition d'un vortex lorsque l'agitation augmente changerait le flux lumineux absorbé par le catalyseur. De plus, il est probable que l'augmentation de l'agitation est responsable d'une diminution de la taille des agrégats de catalyseur. Il y a alors augmentation de la surface spécifique, mais aussi une diminution de l'irradiation. En effet, une suspension de particules

plus fines aurait un coefficient d'extinction plus élevé qu'une suspension de taille plus large (Cabrera et al., 1996). Pour une concentration en catalyseur inférieure à 1000 g m⁻³ et une irradiance inférieure à 10⁻⁴ E s⁻¹ m⁻² (comme c'est le cas ici), Ballari et al. (2008) montrent qu'il y a peu de risques pour que le transfert de matière soit limitant si l'agitation est correcte.

En conclusion, dans les conditions testées, le transfert de matière ne semble pas limitant. Cependant, l'agitation pourrait entraîner une diminution de la taille des agrégats. C'est pourquoi la vitesse d'agitation a été maintenue constante dans la suite de l'étude.

3.2.2. Influence de la température sur la vitesse de dégradation

La photocatalyse du formaldéhyde en solution est réalisée à 20 et 40 °C dans le système présenté à la section 3.1.1. La dégradation est légèrement plus rapide à 20 °C qu'à 40 °C. Une température plus basse favorise l'adsorption des espèces à la surface du catalyseur mais peut inhiber la réaction chimique en diminuant la constante de réaction. Si la dégradation est accélérée par une température plus basse, il est possible que ce soit l'étape d'adsorption des espèces qui soit limitante dans le processus photocatalytique.

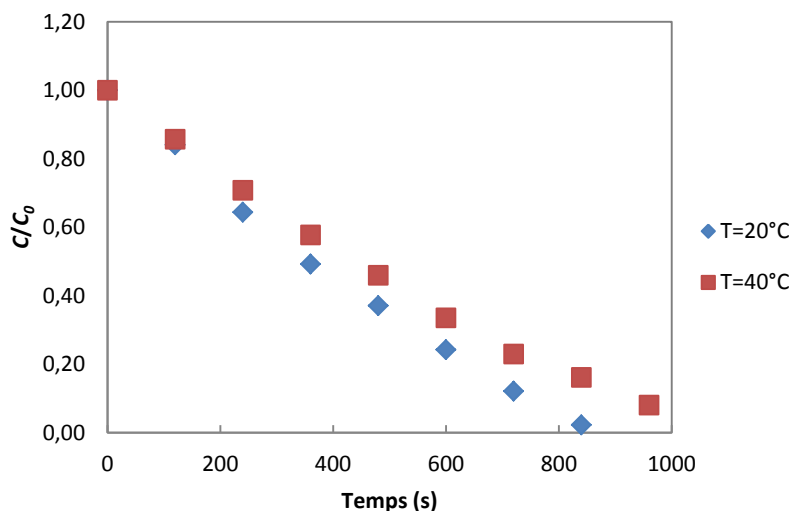


Figure 3.5. Influence de la température sur la vitesse de dégradation ($C_0 = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$, $V = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$, $c_{\text{TiO}_2} = 100 \text{ g m}^{-3}$).

3.2.3. Influence de la teneur en oxygène sur la vitesse de dégradation

L'influence de la teneur en oxygène sur la vitesse de dégradation est étudiée. Dans un cas, la saturation est atteinte en faisant buller de l'air dans la solution 15 minutes avant et pendant l'expérience. Dans l'autre cas, un appauvrissement en oxygène est obtenu en faisant buller de l'hélium dans la solution. Le débit de bullage est de 0,5 L min⁻¹ pour les deux expériences. La dégradation est suivie pour ces deux conditions (cf. figure 3.6). Une régression de type exponentielle sur les points expérimentaux permet de comparer les cinétiques. Les constantes de pseudo-ordre 1 sont respectivement de 3,6 10⁻⁴ s⁻¹ et 2,2 10⁻⁴ s⁻¹ pour la teneur en oxygène forte et faible, soit un écart de 37 %. Cela confirme l'implication de l'oxygène dans le mécanisme de dégradation. L'appauvrissement en oxygène n'a cependant pas été assez important pour totalement inhiber la réaction.

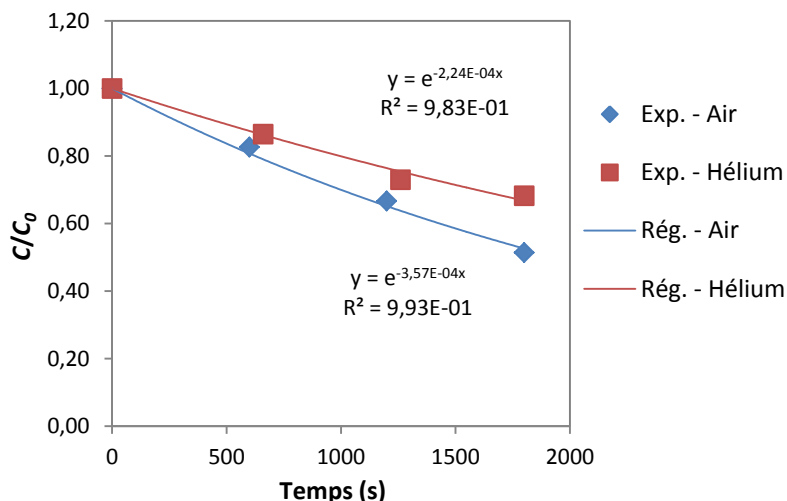


Figure 3.6. Influence de la teneur en oxygène - Points expérimentaux et régressions ($C_0 = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $V = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$, $c_{TiO_2} = 100 \text{ g m}^{-3}$, débit de bullage $0,5 \text{ L min}^{-1}$).

3.3. Étude cinétique

3.3.1. Méthode de calcul de la répartition lumineuse dans le réacteur

La cinétique chimique de dégradation du formaldéhyde par photocatalyse est fonction du flux lumineux incident, il est donc nécessaire de connaître la répartition lumineuse dans le réacteur si l'absorption n'est pas homogène dans le fluide réactif. Le repère orthogonal (x, y, z) est défini figure 3.7.

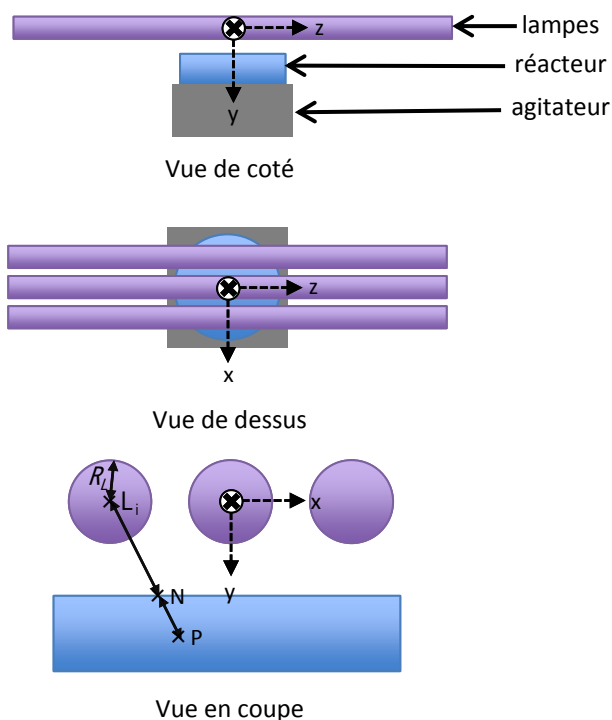


Figure 3.7. Définition du repère pour le calcul de la répartition lumineuse dans le réacteur.

Les hypothèses pour le calcul de la répartition lumineuse sont les suivantes :

- Les effets de bords aux extrémités du réacteur sont négligés. Le système est considéré comme invariant selon la coordonnée z .
- L'irradiance pour une lampe isolée suit une loi en $1/d$, d (m) étant la distance entre le point de mesure et la lampe.
- La suspension de TiO₂ est supposée être un milieu homogène avec un coefficient d'extinction apparent, ε_S (m⁻¹), indépendant de la longueur d'onde ($\varepsilon_S = \varepsilon_{TiO_2} \times c_{TiO_2}$ avec ε_{TiO_2} en m³ g⁻¹ m⁻¹ et c_{TiO_2} en g m⁻³). Au sein de ce milieu, la lumière est transmise, diffusée ou absorbée. Pour une longueur de milieu traversé e (m), le flux lumineux transmis est calculé à partir du flux $I_{référence}$ pour un media non-absorbant (E 3.1) (André et D'allest, 1987 ; André et al., 1987).

$$I_{transmise} = I_{référence} \exp(-\varepsilon_S e) \quad (E 3.1)$$

- La réflexion due à la paroi du réacteur en verre borosilicate est négligée. Pour une longueur d'onde comprise entre 340 nm et 400 nm, l'absorbance du verre borosilicate est pratiquement indépendante de la longueur d'onde et est sensiblement égale à 5 % pour un verre de 3 mm d'épaisseur (Faure, 2010).

Pour calculer l'irradiance en chaque point P du réacteur, la méthode suivante est utilisée (cf. figure 3.7):

- Pour chaque lampe centrée sur le point L_i ,
 - Les coordonnées du point d'intersection N entre la droite (PL_i) et la limite du réacteur sont déterminées.
 - L'irradiance I_N (W m⁻²) au point N est calculée par la relation suivante :

$$I_N = \frac{I_0 \times R_L}{L_i N} \quad (E 3.2)$$

Où I_0 est l'irradiance à la surface de la lampe et R_L est le rayon de la lampe.

- L'irradiance au point P est calculée en tenant compte de l'épaisseur de la suspension traversée (cf. équation E 3.3).

$$I_{pi} = \frac{I_N \times L_i N}{L_i P} \times \exp(-\varepsilon_S \times NP) \quad (E 3.3)$$

- L'irradiance totale au point P est la somme des irradiances mesurées pour chacune des sources lumineuses.

$$I_p = \sum_i I_{pi} \quad (E 3.4)$$

Le code de calcul utilisé sous Matlab® est donné en annexe B.

L'irradiance à la surface de la lampe a été mesurée par un radiomètre UV (Gigahertz Optik X11-XD-9511, 315-400 nm) et vaut 90 W m⁻².

Pour déterminer le coefficient d’extinction, ε_s , de la suspension de TiO₂, différents mélanges sont réalisés pour une gamme de concentration allant de 50 à 500 g m⁻³. Pour une épaisseur de suspension fixée ($e = 6$ mm), l’irradiance transmise est mesurée. Le coefficient d’extinction ε_{TiO_2} vaut 0,73 m³ g⁻¹ m⁻¹. Avec le même catalyseur, Satuf et al.(2005) ont déterminé un coefficient proche et égal à 0,70 m³ g⁻¹ m⁻¹.

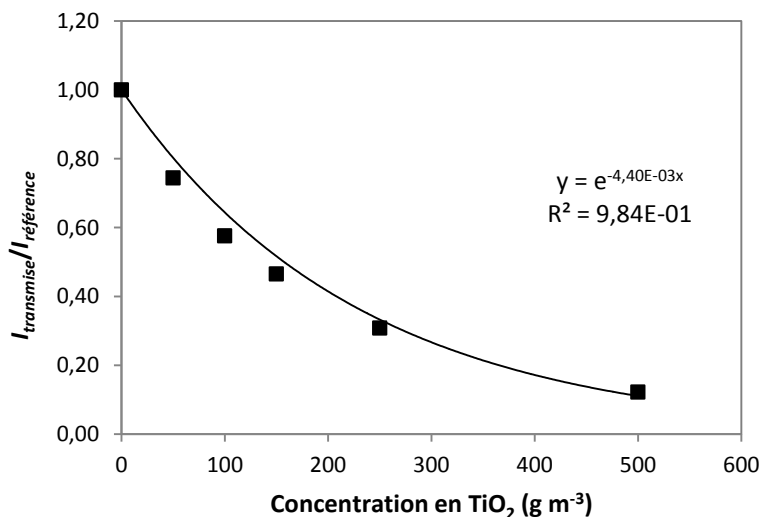


Figure 3.8. Détermination du coefficient d’extinction de la suspension de TiO₂.

3.3.2. Conditions expérimentales de l’étude cinétique

Pour réaliser l’étude cinétique, des expériences sont menées à des concentrations initiales en formaldéhyde comprises entre $3,3 \cdot 10^{-2}$ et $3,3 \cdot 10^{-1}$ mol m⁻³ (soit entre 1 et 10 mg L⁻¹) et pour deux niveaux d’irradiation. L’irradiation est modifiée en disposant une grille métallique entre les lampes et le réacteur et en modifiant la distance entre les lampes et le réacteur (cf. tableau 3.1). Pour la première configuration, la distance entre le fond du réacteur et les lampes est de 3,5 cm et aucune grille n’est utilisée. Pour la deuxième configuration, la distance est de 5,5 cm et une grille qui filtre 50 % de l’intensité lumineuse est installée. Les autres conditions expérimentales sont maintenues constantes. Le calcul de l’irradiation est réalisé selon la méthode présentée ci-dessus avec le code de calcul de l’annexe B. Les résultats du calcul sont représentés sur la figure 3.9 pour l’intensité la plus forte. Les intensités moyennes en surface et dans le volume ont également été calculées (cf. tableau 3.1). L’irradiation est relativement homogène à la surface mais présente un fort gradient sur la hauteur (cf. tableau 3.1 et figure 3.9). En moyenne, elles sont égales, respectivement pour l’intensité forte et faible, à 70,6 et 31,5 W m⁻² en surface et à 26,5 et 12,9 W m⁻² dans le volume.

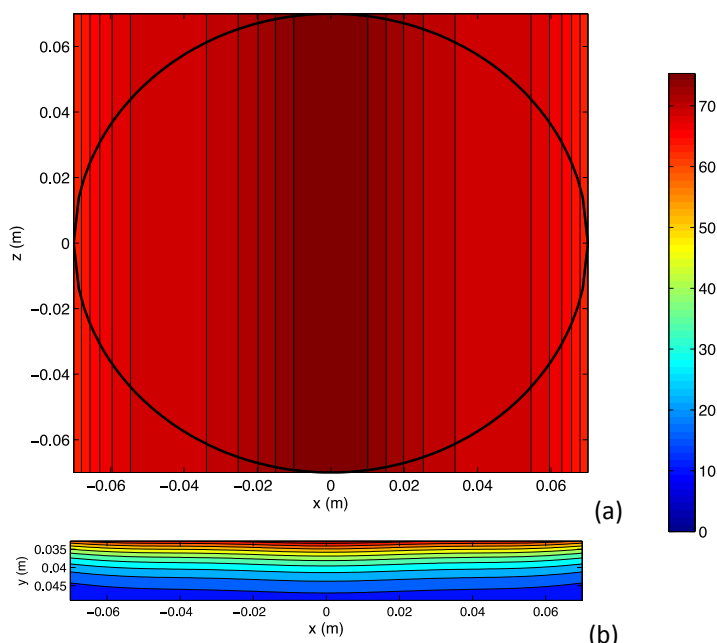


Figure 3.9. Irradiation ($W m^{-2}$) au niveau de la surface (a) et dans le plan (Oxy) passant par le centre du réacteur (b) (cf. figure 3.7).

Pour estimer le flux lumineux absorbé par le catalyseur, l’hypothèse est faite que le coefficient d’absorption de la suspension est égal au coefficient d’extinction. Ainsi la différence entre les flux lumineux transmis avec et sans catalyseur correspond au flux absorbé.

	Configuration 1		Configuration 2	
Distance fond du réacteur - lampe	3,5 cm		5,5 cm	
Filtre	aucun		50 %	
Concentration en TiO ₂	100 g m ⁻³	0	100 g m ⁻³	0
Irradiances calculées ($W m^{-2}$)				
Moyenne en surface	70,6		26,5	
Extrema en surface	62,5 – 75,3		23,4 – 27,7	
Moyenne réacteur	31,5	62,5	12,9	24,1
Extrema réacteur	9,7 – 75,3	49,0 – 75,3	4,3 – 27,7	19,7 – 27,7
Flux lumineux absorbés ($W m^{-2}$)	31,0	0	11,3	0
Flux lumineux absorbés ($E s^{-1} m^{-2}$)	$9,6 \cdot 10^{-5}$	0	$3,5 \cdot 10^{-5}$	0

Tableau 3.1. Conditions expérimentales et irradiances calculées pour les deux configurations.

3.3.3. Résultats expérimentaux de l’étude cinétique

Les résultats des essais réalisés dans les configurations décrites dans le tableau 3.1 sont présentés sur la figure 3.10. La décroissance est plus rapide pour les concentrations les plus faibles ce qui est cohérent avec une cinétique de type Langmuir-Hinshelwood. Dans ces conditions expérimentales, il y a une influence de l’irradiance sur la vitesse de dégradation. Les vitesses de dégradation initiales sont calculées pour ces deux configurations (cf. figure 3.11).

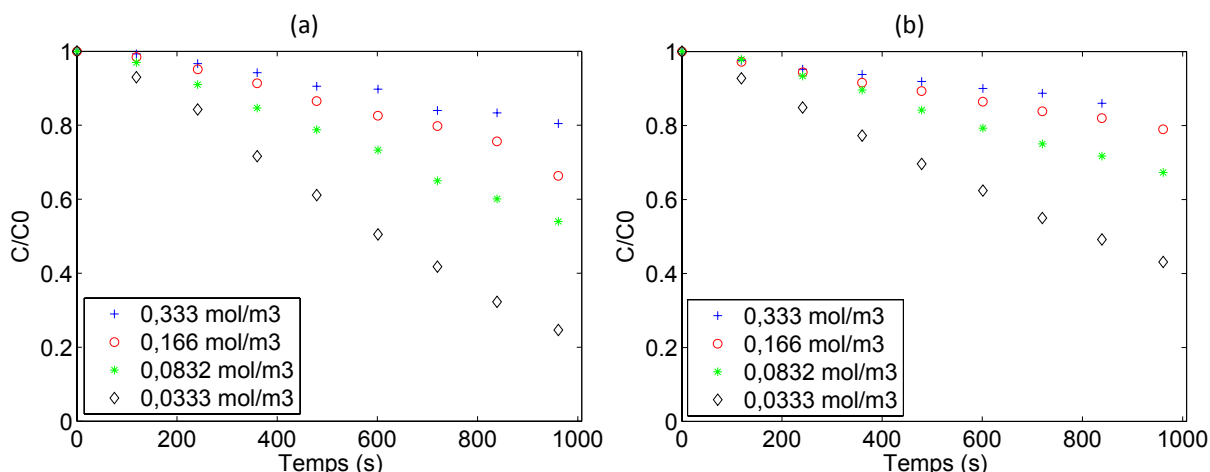


Figure 3.10. Évolution du rapport C/C_0 au cours du temps pour différentes concentrations initiales (a) configuration 1, (b) configuration 2.

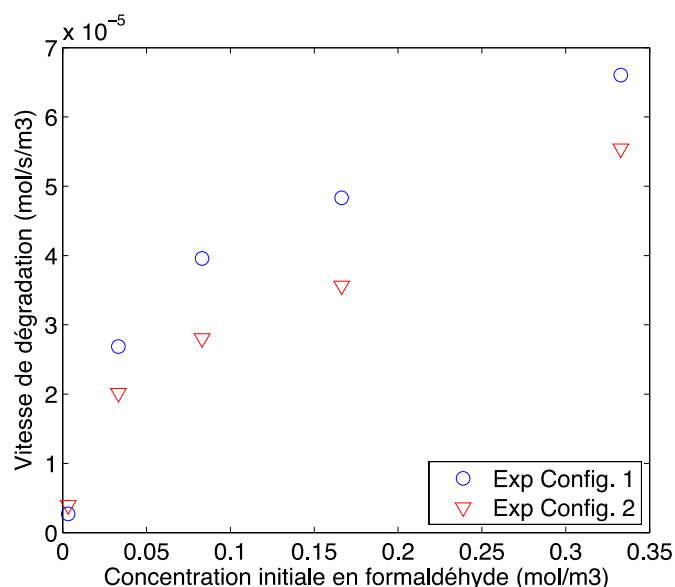


Figure 3.11. Vitesses de dégradation initiales expérimentales dans les configurations 1 et 2.

3.3.4. Comparaison avec les modèles cinétiques

Les données expérimentales sont confrontées aux résultats prévus par cinq des modèles présentés au paragraphe 1.5.5. Pour cette comparaison, une optimisation paramétrique qui minimise l'écart de concentration au sens des moindres carrés est réalisée pour chacun des modèles. Les valeurs optimales des paramètres cinétiques et les valeurs du coefficient de corrélation de Pearson pour ces cas optimaux sont regroupées dans le tableau 3.2. Le coefficient de corrélation est calculé pour les concentrations et pour les vitesses. La meilleure corrélation est obtenue pour la loi cinétique de type puissance du modèle V. Ce modèle, bien que non phénoménologique, décrit de manière satisfaisante les vitesses expérimentales.

Modèle	Loi cinétique	Paramètres optimaux et coefficients de corrélations	Comparaison des vitesses expérimentales et calculées
I	$r_v = \frac{a_v I C}{1 + dC}$	$a_v = 5,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $d = 22,9 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ Pearson $C = 0,9984$ Pearson $r_v = 0,943$	
II	$r_v = \frac{a_v I C}{1 + bI + dC}$	$a_v = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $b = 4,32 \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$ $d = 1,4 \cdot 10^3 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ Pearson $C = 0,9989$ Pearson $r_v = 0,971$	
III	$r_v = \frac{a_v I C}{bI + dC}$	$a_v = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $b = 0,21 \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$ $d = 69 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ Pearson $C = 0,9989$ Pearson $r_v = 0,971$	
IV	$r_v = \frac{a_v I^{0,5} C}{1 + dC}$	$a_v = 2,9 \cdot 10^{-4} \text{ m}^1 \text{ W}^{0,5} \text{ s}^{-1}$ $d = 21,4 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ Pearson $C = 0,9994$ Pearson $r_v = 0,987$	
V	$r_v = a_v I^n C^m$	$a_v = 3,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{2n} \text{ W}^{-n} \text{ m}^{3m} \text{ mol}^{-m} \text{ s}^{-1}$ $n = 0,31$ $m = 0,34$ Pearson $C = 0,9998$ Pearson $r_v = 0,990$	

Tableau 3.2. Modèles de lois cinétiques utilisées dans ces travaux et paramètres optimaux (C_0 comprise entre $3 \cdot 10^{-2}$ et $3 \cdot 10^{-1} \text{ mol m}^{-3}$, I compris entre $3 \cdot 10^{-5}$ et $1 \cdot 10^{-4} \text{ E s}^{-1} \text{ m}^{-2}$).

Shin et al. (1996) se sont basés sur un modèle de type loi puissance pour l'influence de l'irradiation et de la concentration initiale. Ils ont déterminé un ordre de 0,43 par rapport au flux lumineux sur la gamme $2 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3} \text{ E s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ et de 0,42 par rapport à la concentration pour une gamme allant de 3 à 30 mol m^{-3} . Les gammes de concentration initiale en formaldéhyde et de flux lumineux étudiées par Shin et al. (1996) sont assez éloignées de celles utilisées dans ce travail. Cette différence peut expliquer l'écart observé sur les puissances. De plus, Shin et al. (1996) utilisent une solution de formaldéhyde stabilisée par du méthanol. Ce stabilisant peut modifier le mécanisme de dégradation et lui-même générer du formaldéhyde lors de sa dégradation.

Conclusion

L'étude de paramètres opératoires importants tels que la teneur en oxygène dissous, la température, l'agitation, ainsi qu'une étude cinétique a été réalisée pour la photocatalyse par une suspension de dioxyde de titane. L'influence de la concentration initiale en polluant et de l'irradiance sur la dégradation photocatalytique du formaldéhyde a été modélisée de manière satisfaisante par une loi de puissance. Cette étude apporte des éléments pour le dimensionnement d'un réacteur en suspension conçu pour dégrader le formaldéhyde en phase liquide. Cette technique de dégradation pourrait être relativement simple à mettre en œuvre dans un épurateur autonome couplant absorption et dégradation (cf. figure 1.3). En effet, la solution aqueuse contenant les particules de dioxyde de titane pourrait, à la fois, être la phase absorbante et le siège de la réaction photocatalytique. Un tel dispositif présenterait l'avantage d'utiliser les particules de catalyseur en circuit fermé. L'opération de séparation des particules de la solution habituellement coûteuse n'est alors plus nécessaire. Cependant, l'inconvénient majeur de ce système viendrait de la possibilité d'émettre dans la pièce un aérosol liquide contenant des particules de dioxyde de titane à l'extérieur du système. Compte tenu de la toxicité des nanoparticules de TiO₂ (cf. § 1.5.3.3), l'utilisation d'une suspension de catalyseur n'apparaît pas comme une solution satisfaisante à la problématique du formaldéhyde dans l'air intérieur (transfert possible de risques).

Bien que ne constituant pas une solution adéquate pour une mise en œuvre dans l'air intérieur, la photocatalyse par une suspension de dioxyde de titane reste une méthode simple pour tester la dégradation des polluants en laboratoire. C'est pourquoi, cette technologie est utilisée dans le chapitre suivant pour évaluer la capacité de la photocatalyse à dégrader le toluène. Ce polluant de l'air intérieur est plus complexe et plus stable que le formaldéhyde. Le but du chapitre suivant est de montrer qu'il est possible, en opérant en système fermé, de dégrader des molécules complexes et leurs sous-produits. L'avantage de l'utilisation d'une phase liquide, permettant l'accumulation des polluants, sera alors mis en évidence par rapport au traitement direct de l'air ambiant.

Chapitre 4. Dégradation photocatalytique du toluène par une suspension de TiO₂

Introduction

La photocatalyse est une technique d'oxydation qui a montré son efficacité sur un large panel de polluant. Cependant, il s'agit d'un processus non sélectif et susceptible de générer des sous-produits lors de la dégradation de molécules complexes. Le toluène est un polluant de l'air intérieur considéré comme très prioritaire par l'OQAI (Alméras, 2010). Ce composé, ayant peu d'affinité avec l'eau et susceptible de produire de nombreux composés lors de sa dégradation photocatalytique, est choisi pour évaluer les limites de l'épurateur proposé.

4.1. Méthode d'analyse du toluène et de ses sous-produits de dégradation en phase liquide

La méthode analytique se décompose en trois étapes. Les composés en phase liquide sont extraits par chauffage de l'échantillon et un prélèvement du gaz en tête de flacon est envoyé vers le chromatographe. Les composés sont séparés par chromatographie en phase gazeuse puis détectés par spectrométrie de masse. Les conditions pour l'analyse sont données dans le tableau 4.1.

Extraction
- Incubation 600 s à 50 °C
- Agitation 300 rpm
- Vitesse de remplissage : 100 $\mu\text{L s}^{-1}$
- Délai : 10 ⁵ ms
- Vitesse d'injection : 250 $\mu\text{L s}^{-1}$
- Volume injecté : 500 μL
Séparation
- Matériel : Trace GC Ultra de THERMO Scientific
- Colonne : TRV1 (30m x 0,25 mm x 1,4 μm)
- Four à 40 °C pendant 1 min puis à 150 °C à 10 °C min^{-1} pendant 13 min
- Débit : 1,2 mL min^{-1}
- Température de l'injecteur : 220 °C
- Injection en splitless
Détection
- Détecteur masse : TSQ Quantum XLS de THERMO Scientific
- Mode d'ionisation : Impact électronique
- Analyse en Full scan entre 30 et 200 amu
- Température ligne de transfert : 250 °C
- Température source : 250 °C
- Filament délai : 3 min

Tableau 4.1. Conditions analytiques pour le toluène et le benzène.

Le toluène et le benzène ont des constantes de Henry proches. Par conséquent, ils peuvent être analysés avec la même méthode. Les sous-produits tels que le benzaldéhyde, alcool benzylique et l'acide benzoïque sont beaucoup plus solubles dans l'eau. Leur analyse nécessite des conditions d'extraction différentes qui n'ont pas pu être mises en œuvre lors de ces travaux.

4.2. Dispositif expérimental

Le toluène étant peu soluble dans l'eau, le réacteur photocatalytique doit être conçu de manière à limiter les pertes par désorption. La dégradation est menée dans un réacteur dans lequel est disposé une suspension de TiO₂ Degussa P25 (volume $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ et concentration en TiO₂ 100 g m^{-3}). Le réacteur utilisé se compose d'un récipient en acier inox possédant un couvercle en verre borosilicate (cf. figure 4.1). Le diamètre intérieur est 8 cm et la hauteur 6 cm. La suspension est agitée de manière continue grâce à un barreau aimanté et un agitateur magnétique. Le récipient en inox et l'agitateur sont placés sous 3 lampes UV-A de la même manière que pour la dégradation du formaldéhyde (cf. figure 3.1). L'irradiation incidente à la surface de la solution est d'environ 60 W m^{-2} et l'irradiation moyenne dans le volume est d'environ 10 W m^{-2} . Les solutions sont préparées à partir de toluène (n° CAS : 108-88-3, anhydre pour analyse 99,8%).



Figure 4.1. Réacteur pour la dégradation du toluène en système fermé.

4.3. Mise en évidence de la photocatalyse du toluène

Une expérience témoin sans dioxyde de titane est réalisée afin de distinguer le phénomène de désorption de la dégradation. Des échantillons sont prélevés toutes les 15 min, filtrés et analysés avec la méthode décrite au ci-dessus. Les évolutions du rapport C/C_0 pour les deux configurations sont représentées sur la figure 4.2. Dans la configuration efficace (configuration A : TiO₂ et UV-A), la décroissance de la concentration est nettement plus rapide que dans la configuration témoin (configuration B : sans TiO₂, sans UV-A). La dégradation en phase liquide du toluène par photocatalyse montrée dans la littérature (Fujihira et al., 1981 ; Marci et al., 2003), a été confirmée dans nos conditions expérimentales. Le réacteur utilisé ne permet pas d'éliminer totalement les pertes par désorption mais les limite. Après 1h d'expérience, 22 % du toluène a été éliminé pour la configuration témoin. Dans la configuration efficace, les pertes (désorption et dégradation photocatalytique) atteignent 71 % après 1h d'irradiation. Les essais ont également été menés dans les configurations « avec TiO₂, sans UV-A » et « sans TiO₂, avec UV-A » avec des résultats comparables au témoin « sans TiO₂, sans UV-A ».

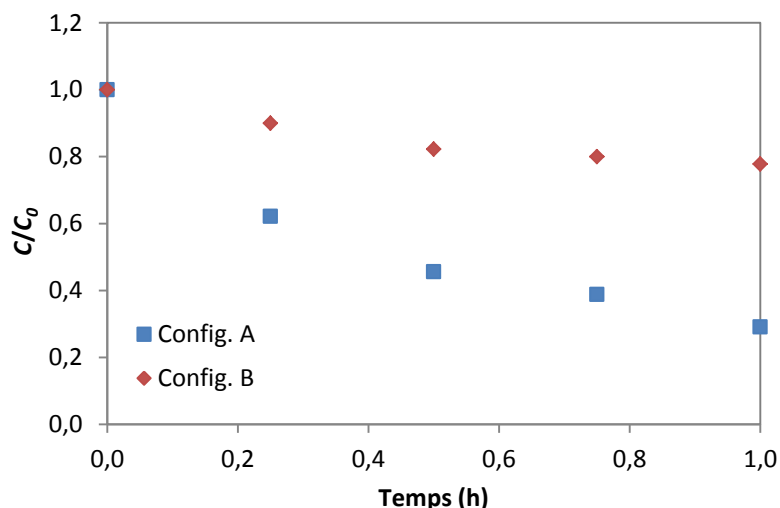


Figure 4.2. Évolution du rapport C/C_0 en fonction du temps. Configuration A : $C_0 = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$, $c_{\text{TiO}_2} = 100 \text{ g m}^{-3}$ et UV-A. Configuration B : $C_0 = 0,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$, sans TiO₂, sans UV-A.

D'après les résultats ci-dessus, la vitesse de dégradation apparente globale du toluène est d'environ $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-3}$. Dans les mêmes conditions ($c_{\text{TiO}_2} = 100 \text{ g m}^{-3}$, $C_0 = 1,11 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-3}$ et $I = 10 \text{ W m}^{-2}$), la loi cinétique déterminée pour le formaldéhyde au chapitre précédent indique une vitesse volumique de $6,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-3}$. Ainsi, la dégradation photocatalytique du toluène est plus lente (environ 40 fois) que celle du formaldéhyde.

4.4. Identification des sous-produits

La recherche de sous-produits a été réalisée sur les échantillons de l'expérience précédente. Pour tous les échantillons, la concentration en benzène est inférieure à la limite de quantification qui est de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ soit $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-3}$.

Le benzaldéhyde a été détecté sur les échantillons de la configuration A sans être quantifié. L'alcool benzylique et l'acide benzoïque n'ont pas été détectés dans les échantillons.

Conclusion

Les essais réalisés montrent clairement un effet de la photocatalyse sur le toluène. La présence de benzaldéhyde lors de la dégradation concorde avec le mécanisme photocatalytique du toluène décrit dans la littérature (cf. § 1.5.7). On constate avec ces essais, que la dégradation du toluène est bien plus lente que la dégradation du formaldéhyde pour une concentration et une irradiation équivalentes. Le concept d'un épurateur utilisant une phase liquide siège de la photocatalyse en circuit fermé prend alors tout son sens car permettant d'abattre simultanément le formaldéhyde et les autres polluants sur des bases temporelles indépendantes. Ce système devrait permettre de traiter les composés de l'air et leurs sous-produits sans exposition des utilisateurs.

Cependant, comme évoqué précédemment, l'utilisation d'une suspension de particule de dioxyde de titane ne constitue pas une solution recevable du fait d'une possible émission de particules dans l'air intérieur. Pour pallier l'émission de particules de TiO₂, il est possible de fixer le catalyseur sur un support (cf. § 1.5.3.2). Dans le chapitre suivant, un dépôt de dioxyde de titane sera réalisé sur un garnissage constitué d'anneaux de Raschig en verre. Son efficacité sera testée dans un réacteur à lit fixe sur lequel circule en circuit fermé une solution contenant du formaldéhyde. Afin de déterminer la cinétique de photocatalyse du formaldéhyde par ce garnissage, il sera nécessaire de caractériser d'un point de vue hydrodynamique le réacteur. La modélisation du réacteur permettra d'écrire le bilan de matière et de découpler les phénomènes de transfert de matière et de réaction chimique.

Chapitre 5. Dégradation photocatalytique du formaldéhyde dans un réacteur à lit fixe

Introduction

Dans le but de dimensionner un épurateur utilisant un garnissage photocatalytique, il est nécessaire de déterminer la cinétique de la réaction de dégradation du formaldéhyde. La détermination des constantes cinétiques suppose l'écriture du bilan de matière sur le réacteur, établi en fonction des résultats de l'étude de l'hydrodynamique. Dans un premier temps, le réacteur sera caractérisé de ce point de vue. Cette caractérisation permettra de construire un modèle de transfert de matière incluant la réaction à la surface du garnissage photocatalytique. L'accord entre les données expérimentales et le modèle de transfert associé à différentes lois cinétiques sera ensuite étudié. Pour un débit d'alimentation, les constantes cinétiques du modèle seront ajustées pour que l'évolution des concentrations en sortie de réacteur prédite par le modèle soit comparable aux données expérimentales. Afin de valider le modèle et les constantes cinétiques, des expériences seront réalisées pour des débits différents.

5.1. Dispositif expérimental

Le réacteur est constitué d'un tube en verre borosilicate de 2,25 cm de diamètre intérieur contenant une hauteur de garnissage photocatalytique de 42 cm (cf. figure 5.1). Le réacteur est éclairé par six lampes UV-A (Philips TL-D 18W BLB) disposées autour de celui-ci selon un angle de $\pi/3$ à une distance de 10 cm de l'axe du réacteur. Le système fonctionnant en circuit fermé est composé du réacteur photocatalytique et d'un réservoir.

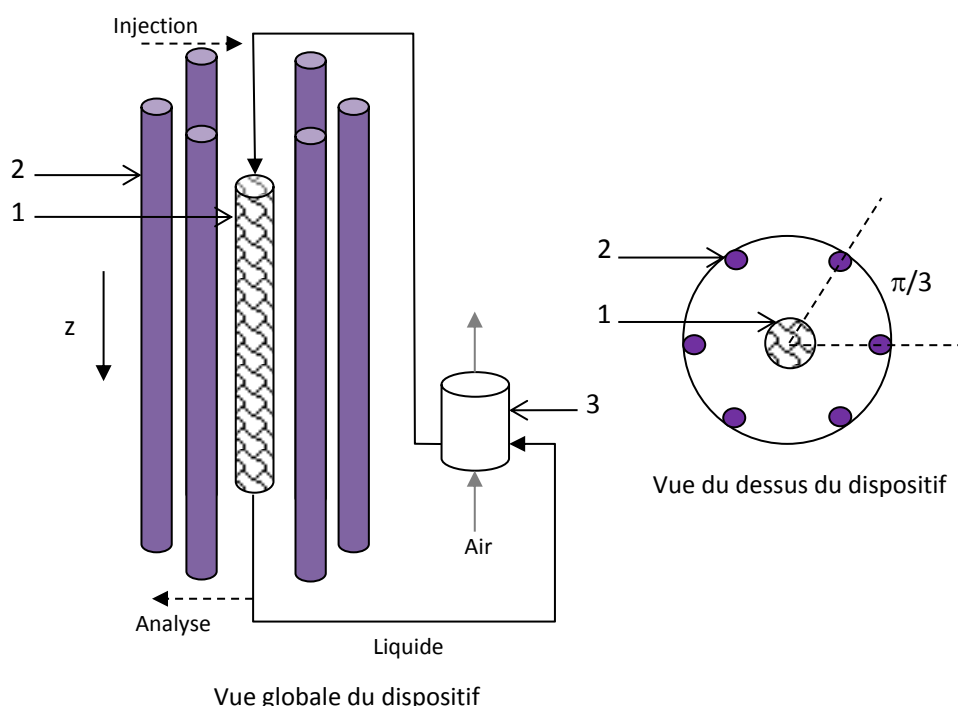


Figure 5.1. Dispositif expérimental : (1) réacteur à lit fixe, (2) lampe, (3) réservoir.

Pour l'étude de l'hydrodynamique, le réacteur est rempli de garnissage (anneaux de Raschig en verre de 5 mm) non imprégné sur une hauteur de 42 cm. Le débit circulant dans le système est de $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ soit 30 mL min^{-1} . Le système est étudié en circuit ouvert et en circuit fermé. En circuit

ouvert, le réacteur est alimenté en continu par de l'eau neuve. En circuit fermé, la solution en sortie de réacteur est récupérée dans un réservoir et recyclée en tête de réacteur. Le volume total de la solution est alors de 200 mL. Les tuyaux de raccordement entre les éléments en circuit fermé ont une longueur totale d'environ 1 m pour un diamètre de 5 mm soit un volume de 20 mL. La fluorescéine est utilisée comme traceur dans le but d'obtenir la distribution des temps de séjour (DTS) du système. Un volume de 0,5 mL de solution de fluorescéine est injecté à l'entrée du réacteur sous la forme d'une impulsion. En sortie du réacteur, une partie est envoyée dans un spectro-fluorimètre (détecteur spectro-fluorométrique Shimadzu, débit $160 \mu\text{L s}^{-1}$, cellule de $12 \mu\text{L}$). Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont respectivement 490 nm et 515 nm. Le coefficient de diffusion moléculaire de la fluorescéine dans l'eau est $0,43 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Culbertson, Jacobson, et Michael Ramsey, 2002).

Les éléments du garnissage sont des anneaux de Raschig en verre de 5 mm de diamètre, 5 mm de hauteur et 1 mm d'épaisseur. Le rapport du diamètre du réacteur sur le diamètre du garnissage étant inférieur à 10, il est possible qu'il existe des passages préférentiels au sein du lit. Si ce phénomène a lieu, il devrait être visible lors de l'étude de l'hydrodynamique. Ces dimensions ont été choisies pour permettre au rayonnement lumineux d'atteindre le centre du lit (cf. § 5.4.2). Ces anneaux de Raschig ont une surface volumique, a , de $700 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ et une masse volumique apparente, ρ_{app} , de 730 kg m^{-3} . La technique de dépôt de TiO_2 sur les anneaux consiste à plonger les anneaux préalablement lavés dans une suspension de TiO_2 P25 Degussa (CAS 13463-67-7, surface BET (Brunauer et al., 1938) disponible pour l'adsorption $35\text{-}65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, taille de particule 21 nm) de concentration 1000 g m^{-3} pendant 1 min. Les anneaux sont ensuite séchés à l'étuve pendant 1 h à $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Après séchage, les anneaux sont calcinés dans un four à $500 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h (Lim et al., 2009). Afin d'obtenir un garnissage plus chargé en catalyseur, les étapes d'imprégnation et de séchage peuvent être répétées avant la calcination. Deux lots, notés A et B, sont préparés avec respectivement une et deux étapes d'imprégnation. Les caractéristiques des lots sont données dans le tableau 5.1. La charge en TiO_2 a été mesurée par la pesée de trois échantillons avant et après imprégnation. La masse de TiO_2 alors contenue dans le réacteur est comprise entre 21 et 75 mg environ. Les surfaces BET (Brunauer et al., 1938) déterminées par adsorption du Krypton sont respectivement de $0,004 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $0,011 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et $0,017 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour le garnissage non-imprégné, le lot A et le lot B. La surface BET du dioxyde de titane déposé est respectivement de $41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et $29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour les lots A et B.

	Lot vierge	Lot A	Lot B
Concentration de la solution d'imprégnation	-	1000 g m^{-3}	1000 g m^{-3}
Nombre d'imprégnation	-	1	2
Charge en TiO_2	-	$0,18 \pm 0,03 \text{ g m}^{-2}$	$0,64 \pm 0,05 \text{ g m}^{-2}$
Surface BET du garnissage	$0,004 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$0,011 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$0,017 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Surface BET du TiO_2	-	$41 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	$29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
Masse dans le réacteur	-	$21 \pm 4 \text{ mg}$	$75 \pm 7 \text{ mg}$

Tableau 5.1. Caractéristiques des garnissages vierges et imprégnés.

Pour le réacteur avec TiO_2 supporté, le débit d'alimentation est compris entre $0,25 \cdot 10^{-6}$ et $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (soit entre 15 et 60 mL min^{-1}). Le volume total de la solution est de 200 mL. La porosité du lit étant de 0,62, le volume de liquide dans le réacteur est de 105 mL. Dans le réservoir, la solution est aérée en continu par bullage d'air à 50 mL min^{-1} . La concentration à la sortie du réacteur est suivie au cours du temps pendant 1 h après le début de l'irradiation.

5.2. Efficacité du réacteur à lit fixe

Le réacteur à lit fixe présenté ci-dessus a été testé pour différentes concentrations initiales comprises entre $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$ et $3,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol m}^{-3}$. Les autres conditions expérimentales sont fixées : débit de liquide $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (30 mL min^{-1}), irradiance 100 %. Les résultats expérimentaux sont présentés sur la figure 5.2. Après 1 h d'irradiation, la dégradation est comprise entre 40 et 60 %. Le fait que la dégradation est plus rapide pour les concentrations initiales faibles est en cohérence avec les modèles cinétiques couramment rencontrés (cf. § 1.5.5).

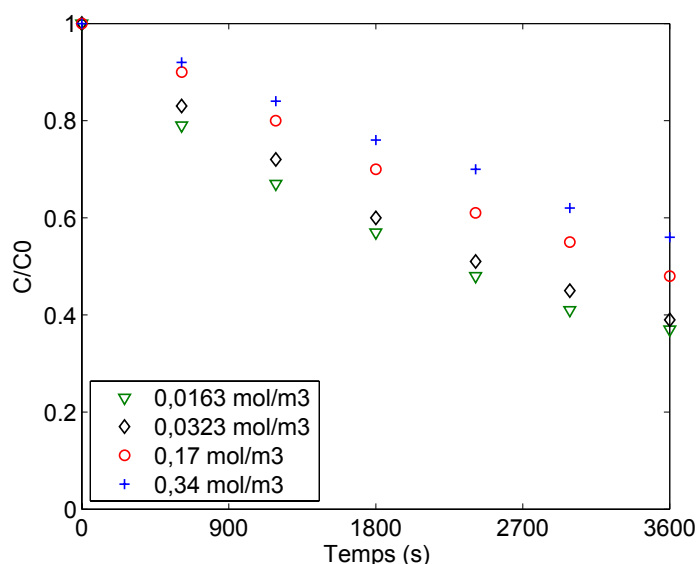


Figure 5.2. Évolution du rapport C/C_0 au cours du temps pour différentes concentrations initiales.

La dégradation a été réalisée pour quatre amplitudes d'irradiation. Les filtres laissant passer respectivement 100, 66, 50 et 27% de l'irradiation ont été placés entre les lampes et le réacteur. La concentration initiale est fixée à $1,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol m}^{-3}$ et le débit de liquide à $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. L'évolution de la concentration est représentée sur la figure 5.3. L'amplitude de l'irradiation agit sur la vitesse de dégradation : Les photons ne sont donc pas en excès dans les conditions expérimentales testées.

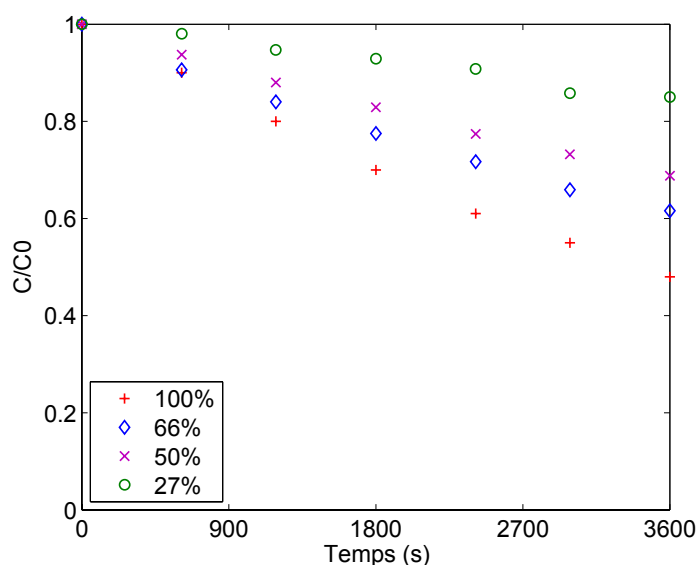


Figure 5.3. Évolution du rapport C/C_0 au cours du temps pour différents niveaux d'irradiation. ($C_0 = 1,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol m}^{-3}$)

L'influence du débit de liquide a été étudiée pour trois débits : $0,25 \cdot 10^{-4}$, $0,5 \cdot 10^{-4}$ et $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ soit 15, 30 et 60 mL min^{-1} . La concentration initiale est fixée à $1,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol m}^{-3}$ et l'irradiation à 100 %. Les résultats, présentés sur la figure 5.4, montrent que l'influence du débit de circulation sur la vitesse de dégradation est très faible. Il y a un écart de quelques pourcents après une heure d'expérience. L'incertitude de mesure étant d'environ 5 %, cet écart n'est pas considéré comme significatif. Dans le cas présent, le système est probablement en/ ou proche du régime chimique. Si le système était en régime de transfert, la dégradation devrait être améliorée lorsque le débit augmente.

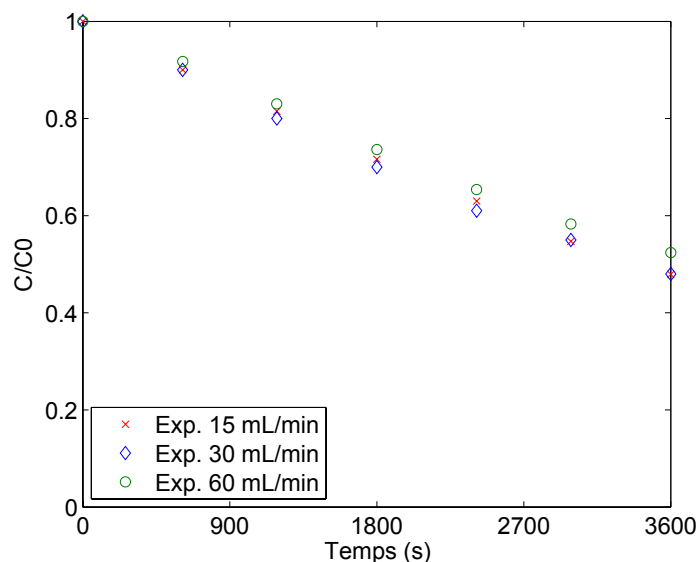


Figure 5.4. Évolution du rapport C/C_0 au cours du temps pour différents débits de liquide. ($C_0 = 1,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol m}^{-3}$).

5.3. Modélisation de l'hydrodynamique du lit

Pour écrire le bilan de matière sur le réacteur et déterminer la cinétique de photocatalyse, il est nécessaire de caractériser le lit fixe d'un point de vue hydrodynamique. L'hydrodynamique d'un réacteur peut être étudiée par traçage puis décrite par comparaison avec différents modèles théoriques. Des modèles paramétriques sont utilisés lorsque les modèles idéaux tels que le réacteur parfaitement agité (RPA) ou le réacteur piston (RP) ne sont pas suffisants pour définir le fonctionnement d'un réacteur réel. Les modèles à un paramètre à dispersion et à cascade de réacteurs ont été choisis dans cette étude.

5.3.1. Modèle à dispersion

Ce modèle repose sur la superposition d'un écoulement piston convectif et d'une dispersion obéissant à la loi de Fick (Villiermaux, 1982, pp. 181-190). Le coefficient de diffusion de la loi de Fick est remplacé par un coefficient empirique de dispersion qui tient compte de la diffusion moléculaire et des effets hydrodynamiques liés au profil de vitesse non uniforme sur la section du réacteur. Le coefficient de dispersion dépend à la fois du fluide, du régime d'écoulement et de la géométrie du réacteur. Pour un garnissage donné, le coefficient de dispersion, D , se calcule par les corrélations de Belfiore et al. (2003) :

$$\begin{aligned}
 \text{Pour } 10^{-3} < Pe_m < 1 & \quad D = 0,67D_m & (E 5.1) \\
 \text{Pour } 1 < Pe_m < 100 & \quad D = Pe_m D_m = u d_p \\
 \text{Pour } 100 < Pe_m < 3 \cdot 10^6 & \quad D = 2Pe_m D_m = 2u d_p
 \end{aligned}$$

Pe_m est le nombre de Péclet pour la diffusion moléculaire, D_m ($m^2 s^{-1}$) la diffusion moléculaire, u ($m s^{-1}$) la vitesse en interstitielle et d_p (m) la dimension caractéristique du garnissage. Les nombres de Péclet pour la diffusion moléculaire et pour la dispersion s'écrivent respectivement :

$$Pe_m = \frac{u d_p}{D_m} \quad (E 5.2)$$

$$Pe = \frac{u d_p}{D} \quad (E 5.3)$$

Le critère P utilisé dans le modèle à dispersion est tel que :

$$P = \frac{uL}{D} \quad (E 5.4)$$

Pour une valeur de P supérieure à 100, l'écart entre le modèle à dispersion et le modèle piston est négligeable (Villiermaux, 1982, pp. 186). Avec le modèle à dispersion, le bilan de matière sur le traceur s'écrit :

$$\delta(z,t) + D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} \quad (E 5.5)$$

Où $\delta(z,t)$ est la fonction de Dirac, C ($mol m^{-3}$) est la concentration en traceur, z (m) est l'abscisse et t (s) le temps. La vitesse interstitielle est calculée à partir de la vitesse en fût vide u_0 ($m s^{-1}$) et de la porosité du lit ε , $u = u_0/\varepsilon$. La résolution de bilan dépend des conditions aux limites en entrée et en sortie de réacteur. Dans cette étude, le réacteur est fermé à la diffusion et peut être modélisé par un espace dispersif avec deux espaces non-dispersifs aux extrémités. Dans ce cas, les conditions aux limites de Danckwerts s'écrivent :

$$\begin{aligned}
 z=0 \quad uC(0^-) &= uC(0^+) - D \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_0 \\
 z=L \quad D \left(\frac{\partial C}{\partial z} \right)_L &= 0
 \end{aligned} \quad (E 5.6)$$

La fonction de Dirac apparaît dans l'équation de bilan si le traceur est injecté dans l'espace dispersif ; sinon il est inclus dans les conditions initiales. Dans le cas de l'injection d'un traceur, les conditions initiales suivantes sont maintenues pendant le premier pas de temps lors de la résolution numérique de l'équation aux dérivées partielles.

$$\begin{aligned}
 z=0 \quad C &= 1 \\
 z>0 \quad C &= 0
 \end{aligned} \quad (E 5.7)$$

5.3.2. Modèle des mélangeurs en cascade

L'écoulement d'un fluide dans un réacteur réel peut être classiquement représenté par une cascade de J mélangeurs de même volume (cf. figure 5.5).

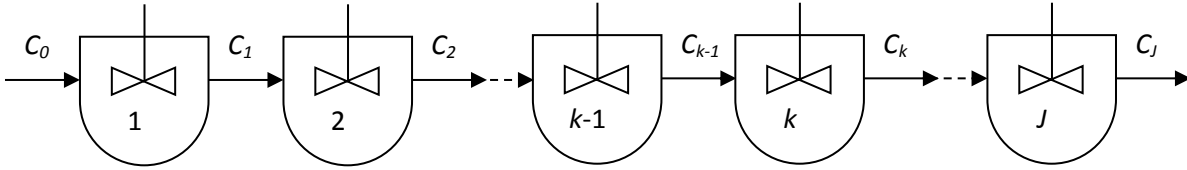


Figure 5.5. Schéma d'une cascade de mélangeurs.

Le bilan en régime transitoire sur le réacteur k s'écrit :

$$C_{k-1} = C_k + \frac{\tau}{J} \frac{dC_k}{dt} \quad (\text{E 5.8})$$

Où C_{k-1} et C_k (mol m^{-3}) sont les concentrations en traceur en amont et en aval du mélangeur k , τ (s) est le temps de passage dans la cascade et J est le nombre de mélangeurs. La distribution des temps de séjour (DTS), $E(t)$, dans le domaine temporel est déduite des bilans de matière :

$$E(t) = \left(\frac{J}{\tau}\right)^J \frac{t^{J-1} \exp(-Jt/\tau)}{(J-1)!} \quad (\text{E 5.9})$$

5.3.3. Étude en circuit ouvert

Expérimentalement, le signal en sortie de réacteur (y) est suivi au cours du temps. Ce signal est normé selon :

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (\text{E 5.10})$$

Les équations E 5.11 et E 5.12 permettent d'obtenir la distribution $E(t)$ à partir du signal expérimental $y(t)$.

$$S = \int_0^{\infty} y(t) dt \quad (\text{E 5.11})$$

$$E(t) = y(t) / S \quad (\text{E 5.12})$$

Les DTS expérimentales et modélisées sont caractérisées par leurs moments. Rappelons que le moment d'ordre n d'une distribution $E(t)$ est :

$$\mu_n = \int_0^{\infty} t^n E(t) dt \quad (\text{E 5.13})$$

Le temps de séjour moyen \bar{t}_s est égal au moment d'ordre 1, μ_1 . La variance de la distribution, σ^2 , est égale à $\mu_2 - \mu_1^2$. Le temps de passage τ (s) est égal à V/Q où V (m^3) est le volume total de liquide dans le réacteur et Q ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$) est le débit de liquide. La comparaison du temps de séjour moyen et du

temps de passage permet de diagnostiquer les éventuels courts-circuits et volumes morts du réacteur. Lorsque $\bar{t}_s < \tau$, il existe un volume mort dans le réacteur. Le rapport du volume mort V_m sur le volume total V est $1 - \bar{t}_s / \tau$.

Pour le modèle à dispersion, la DTS est obtenue en résolvant l'équation différentielle E 5.5 en utilisant les conditions aux limites E 5.6 et les conditions initiales E 5.7. Le terme $uC(0)$ dans la première condition aux limites est égal à zéro en circuit ouvert. L'équation de bilan est résolue avec la fonction Matlab® *pdepe*. Cette fonction résout les systèmes d'équations aux dérivées partielles paraboliques et elliptiques selon deux variables (le temps et l'espace). Le solveur transforme les équations aux dérivées partielles en équations différentielles ordinaires en utilisant une discrétisation spatiale du second ordre. Les équations différentielles ordinaires sont ensuite intégrées en fonction du temps par la méthode de Gear (Gear et Petzold, 1984).

Pour le modèle à mélangeurs en cascade, la DTS est définie par l'équation E 5.9 pour un entier J . Le temps de séjour moyen est dans ce cas égal au temps de passage et la variance est :

$$\frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{1}{J} \quad (\text{E 5.14})$$

5.3.4. Étude en circuit fermé

Expérimentalement, le signal en sortie de colonne (y) est suivi au cours du temps. Le signal $S(t)$ est égal à $y(t)/y_{stat}$ où $y(t)$ est le signal en sortie de réacteur et y_{stat} est sa valeur en régime permanent. La boucle en circuit fermé contient le réacteur, le réservoir, les tuyaux de raccordement et les pompes. Pour la modélisation, les hypothèses suivantes sont posées :

- Le volume du réacteur, V_R , est égal au volume de liquide effectivement en circulation dans le réacteur expérimental ($V_R = V - V_m$ où V est le volume de liquide dans le lit et V_m est le volume mort). Le temps de passage est noté τ_R . La concentration en sortie de réacteur, C_R (mol m⁻³), est calculée par itération en utilisant les équations en circuit ouvert de chacun des modèles.
- Le réservoir, de temps de passage τ_T , est considéré comme parfaitement mélangé. Le pas de temps étant noté Δt , la concentration en sortie de réservoir, C_T (mol m⁻³), se calcule avec l'expression E 5.15. Cette expression est obtenue en discrétisant le bilan fait sur le réservoir.

$$C_T(t) = \frac{C_R(t) + \frac{\tau_T}{\Delta t} C_T(t - \Delta t)}{1 + \frac{\tau_T}{\Delta t}} \quad (\text{E 5.15})$$

- L'effet des tuyaux est représenté par un réacteur piston qui provoque un retard égal au temps de passage τ_p sans modification de la forme du signal. La concentration en sortie du piston est notée C_p (mol m⁻³).
- Les pompes sont supposées ne pas modifier le signal.

L'algorithme de calcul est alors le suivant :

- Initialisation des concentrations C_R , C_T et C_P .
- À chaque pas de temps :
 - $t = t + \Delta t$.
 - Résolution de l'équation du modèle du réacteur sur un intervalle Δt avec :
 - Pour condition initiale $C(\Delta t, z)$ de l'itération précédente.
 - Pour condition en $z=0$, $C(t, 0) = C_P(t - \Delta t)$.
 - La concentration en sortie de colonne $C_R(t) = C(t, L)$.
 - Calcul de $C_T(t)$ à partir de $C_R(t)$ et $C_T(t - \Delta t)$.
 - Calcul de la concentration en sortie de piston $C_P(t) = C_T(t - \tau_P)$.

Expérimentalement, la distribution des temps de séjour a été reproduite plusieurs fois. Le temps de séjour moyen est compris entre 198 et 205 s et l'écart type entre 49 et 51 s pour les six expériences réalisées (cf. Tableau 5.2). En moyenne, le temps de séjour moyen est de 201 s. Le temps de passage τ valant 210 s, le volume mort représente en moyenne 4,1 % du volume de liquide dans la colonne.

	Temps de séjour moyen (s)	Ecart-type (s)
Expérience 1	205	49
Expérience 2	205	51
Expérience 3	198	49
Expérience 4	200	50
Expérience 5	203	50
Expérience 6	197	49
Moyenne des expériences	201	50
Modèle à dispersion ($\tau = 201$ s, $P = 39$)	201	42,9
Modèle à cascade ($\tau = 201$ s, $J = 21$)	201	44,4

Tableau 5.2. Temps de séjour moyen et écart-type pour les DTS expérimentales et modélisées.

Les modèles ne pouvant pas prendre en compte le volume mort, les distributions des modèles ont été calculées pour un temps de passage de 201 s. Il y a ainsi égalité des temps de séjour moyen pour l'expérience et pour les modèles. Les paramètres P et J sont ensuite ajustés pour obtenir l'écart minimal au sens des moindres carrés entre les distributions modélisées et la distribution expérimentale. La valeur optimale pour le modèle à dispersion est $P = 39$ soit un coefficient de dispersion de $2,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. La corrélation E 5.1 de Belfiore et al. (2003) conduit, dans les conditions expérimentales ($u = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$, $D_m = 0,43 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), à une valeur de P égale à 42 et un coefficient de dispersion égal à $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Les valeurs de P et D optimisées sont donc en accord avec les valeurs prédites par l'équation de Belfiore et al. (2003). Pour le modèle à cascade, la valeur optimale du nombre de mélangeurs J est de 21. La figure 5.6 représente la distribution expérimentale, la distribution calculée avec le modèle à dispersion pour $P = 39$ et la distribution calculée avec le modèle à cascade pour $J = 21$.

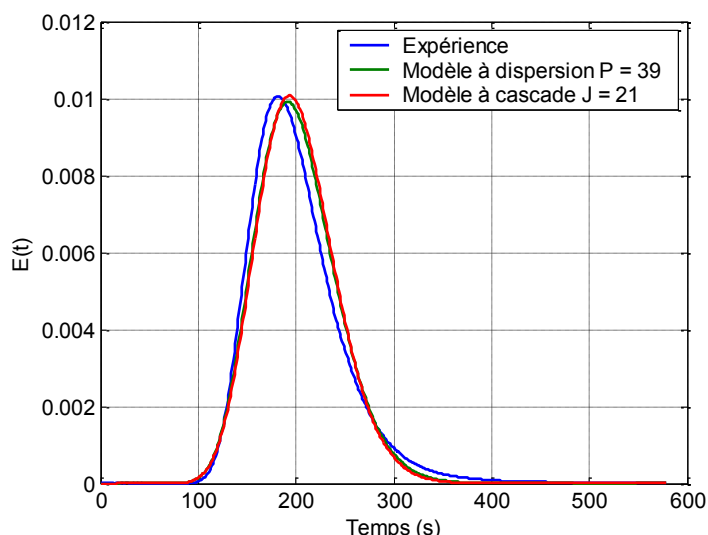


Figure 5.6. Distributions des temps de séjour modélisées et expérimentales en sortie de colonne.

Le maximum de la distribution expérimentale a lieu légèrement plus tôt que les distributions modélisées. Ceci s’explique par la présence d’un volume stagnant dans la colonne qui provoque une réduction du volume de liquide en circulation et un temps de séjour moyen inférieur au temps de passage. La présence d’une zone morte est confirmée par la trainée visible sur la distribution expérimentale.

En circuit fermé, le volume total de liquide est de 200 mL. Le volume total de liquide dans le réacteur est de 105 mL. Le volume de liquide dans les tuyaux est estimé à 20 mL (1 m de tuyau de diamètre 5 mm). Le volume du réservoir est alors de 75 mL. Les temps de passage dans le réservoir et le piston sont respectivement 150 s et 40 s pour un débit de $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. En circuit fermé, le signal expérimental en sortie de réacteur est représenté sur la figure 5.7. L’évolution du signal a été calculée pour les modèles à dispersion pour $P = 39$ et pour ceux à mélangeurs en cascade pour $J = 21$ avec, dans les deux cas, un temps de passage dans le réacteur de 201 s. Les courbes obtenues sont tracées sur la figure 5.7.

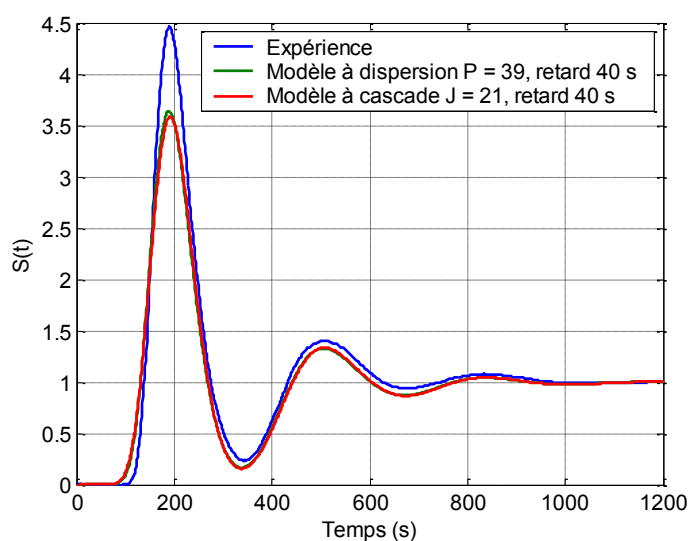


Figure 5.7. Signaux expérimentaux et modélisés en sortie de la colonne en circuit fermé.

En circuit fermé, les signaux calculés avec les modèles à dispersion et à mélangeurs en cascade se superposent. Le comportement du système en circuit fermé est globalement bien modélisé. En particulier, les oscillations des signaux modélisés sont synchronisées avec celles du signal expérimental. Cependant, sans qu'on puisse l'expliquer, l'amplitude du premier pic est sous-estimée.

Dans le modèle des mélangeurs en cascade, le paramètre J n'est pas explicitement lié aux conditions hydrodynamiques. Le comportement hydraulique ne peut donc pas être prédit avec ce modèle dans d'autres conditions expérimentales. Dans le modèle à dispersion, le paramètre P peut être calculé par des corrélations (cf. § 5.3.1) pour d'autres conditions expérimentales. Ainsi, il n'est pas nécessaire de réaliser une nouvelle DTS expérimentale pour connaître le comportement du réacteur dans d'autres conditions. C'est pourquoi, le modèle à dispersion est utilisé dans la suite de l'étude, en particulier, pour la détermination de la cinétique de photocatalyse.

5.4. Modélisation du lit avec réaction

5.4.1. Bilan de matière avec réaction de surface

Pour la modélisation du système avec réaction chimique, le modèle à dispersion est utilisé avec une estimation du coefficient de dispersion par l'équation E 5.1. Le modèle à dispersion et le calcul de D ont été validés et sont applicables pour des débits différents sans qu'il soit nécessaire de refaire une DTS expérimentale. L'équation aux dérivées partielles E 5.5 est modifiée pour inclure la réaction chimique à la surface du catalyseur. Les conditions aux limites sont celles utilisées pour le traçage en circuit fermé. Initialement, la concentration est uniforme dans le réacteur. La réaction photocatalytique a lieu à la surface du garnissage imprégné avec la vitesse surfacique r_s ($\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$). Les modèles cinétiques testés sont identiques à ceux de la configuration en suspension afin de pouvoir comparer les constantes obtenues.

Pour estimer l'importance du gradient de concentration entre le sein du fluide et la surface du catalyseur, la fraction de résistance externe f_e est calculée. La fraction de résistance externe compare la vitesse apparente globale de la réaction et le transfert de matière entre le sein du fluide et la surface du catalyseur (Villiermaux, 1982). Elle permet de déterminer si le transfert de matière est assez rapide pour compenser le gradient de concentration créé par la réaction de surface. Elle est définie par :

$$f_e = \frac{\bar{r}d_p}{k_l C} = \frac{C - C_s}{C} \quad (\text{E 5.16})$$

Où \bar{r} ($\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$) est la vitesse apparente globale de la réaction, k_l (m s^{-1}) est la conductance de transfert de matière et C la concentration au sein du fluide (mol m^{-3}). La conductance de transfert est fonction des nombres de Reynolds, Re , et de Schmidt, Sc .

$$Re = \frac{\rho u_0 d_p}{\mu} \quad (\text{E 5.17})$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D_m} \quad (\text{E 5.18})$$

Dans le cas des lits fixes, Onda et al. (1959) proposent l'équation E 5.19 pour calculer la conductance de transfert en phase liquide.

$$k_L \left(\frac{\rho}{\mu g} \right)^{1/3} = 0,021 (ad_p)^{-0,49} Re^{0,49} Sc^{-0,50} \quad (E 5.19)$$

Si $f_e < 0,05$, la résistance externe est négligeable et la concentration au sein du fluide, C , est identique à celle à la surface du catalyseur C_s . Dans le cas contraire, le modèle doit tenir compte du flux de transfert, ϕ ($\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-3}$), qui s'écrit :

$$\phi = ak_L (C - C_s) \quad (E 5.20)$$

Dans le cas du modèle à dispersion, la concentration ne dépend que de l'abscisse z et du temps. Dans la loi cinétique, l'irradiation dépend du rayon r . Afin de conserver uniquement les deux variables z et t , le flux lumineux moyen sur la section, I_{moy} (W m^{-2}), sera utilisé.

L'écriture du bilan sur un élément infinitésimal en tenant compte du transfert externe conduit à l'équation E 5.21.

$$\varepsilon \frac{\partial C(t,z)}{\partial t} = -ak_L (C(t,z) - C_s(t,z)) - \varepsilon u \frac{\partial C(t,z)}{\partial z} + \varepsilon D \frac{\partial^2 C(t,z)}{\partial z^2} \quad (E 5.21)$$

En surface, le flux de transfert, entre le sein du fluide et la surface, est égal à la vitesse de la réaction :

$$ak_L (C(t,z) - C_s(t,z)) = ar_s \quad (E 5.22)$$

La concentration C_s est déterminée en résolvant l'équation E 5.22.

5.4.2. Répartition lumineuse dans le réacteur

Le calcul de la répartition lumineuse dans le réacteur à lit fixe est réalisé de manière analogue à celui du réacteur à suspension de dioxyde de titane (cf. § 3.6.1). Le repère orthogonal (x, y, z) est défini figure 3.7. Le garnissage imprégné de TiO_2 immergé est supposé être un milieu homogène avec un coefficient d'extinction apparent indépendant de la longueur d'onde (noté ε_G (m^{-1})).

Pour la lampe i , l'irradiance en un point P du réacteur est calculée en tenant compte de l'absorption du verre et du garnissage (cf. E 5.23).

$$I_{pi} = 0,95 \times \frac{I_N \times L_i N}{L_i P} \times \exp(-\varepsilon_G \times NP) \quad (E 5.23)$$

Avec I_N l'irradiance au point N , $L_i N$ la distance entre la lampe i et le point N , $L_i P$ la distance entre la lampe i et le point P , et NP la distance entre les points N et P . Le code de calcul utilisé sous Matlab® est présenté en annexe C.

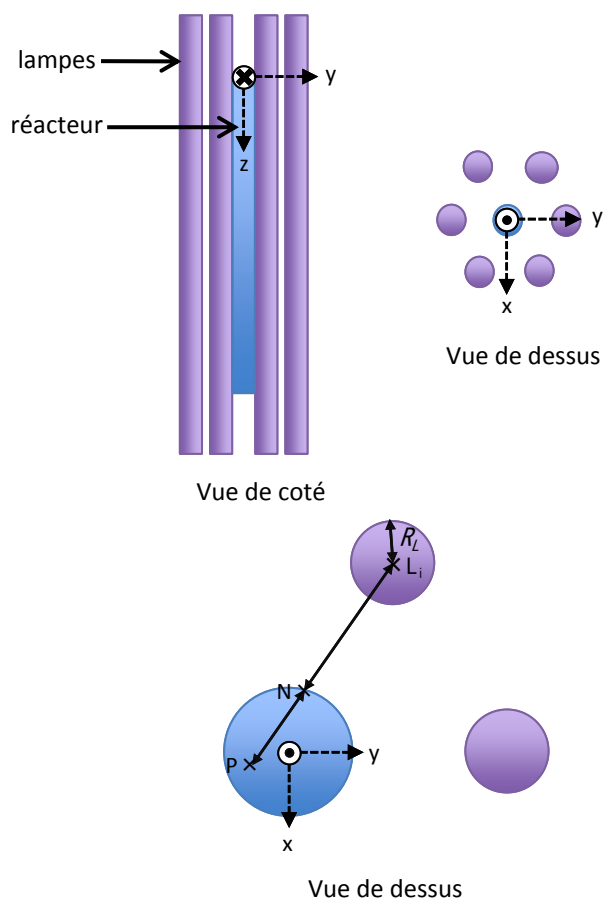


Figure 5.8. Définition du repère pour le calcul de la répartition lumineuse dans le réacteur.

Le coefficient d’extinction du garnissage est déterminé expérimentalement. Le flux lumineux transmis est mesuré par un radiomètre UV pour différentes épaisseurs de garnissage immergé afin d’obtenir une relation $I_{transmise} = f(e)$. Le coefficient d’extinction du garnissage imprégné déduit de cette courbe est 66 m^{-1} pour le lot A et 92 m^{-1} pour le lot B (cf. figure 3.8). De la même manière, le coefficient d’extinction du garnissage vierge est de $14,8 \text{ m}^{-1}$.

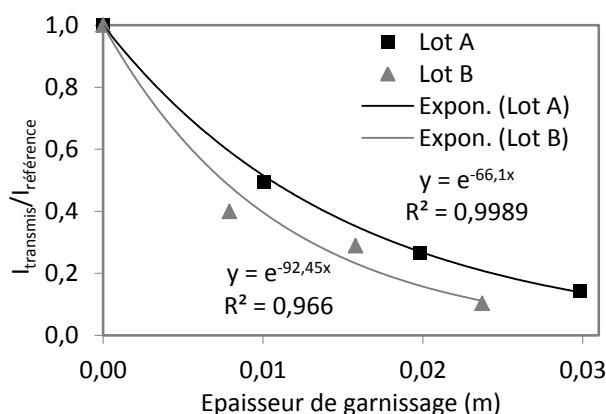


Figure 5.9. Détermination du coefficient d’extinction du garnissage imprégné.

Dans le cas de la configuration 1 (pas de filtre, garnissage lot A), elle est représentée sur la figure 5.10. La totalité du garnissage est éclairé, y compris en son centre. Le flux lumineux est de $34,1 \text{ W m}^{-2}$ au centre et $53,3 \text{ W m}^{-2}$ au niveau de la paroi du réacteur. La variation sur un rayon est assez faible ce

qui constitue un autre argument pour utiliser l'irradiance moyenne dans la loi cinétique. Le flux lumineux moyen sur la section vaut $41,0 \text{ W m}^{-2}$ dans les conditions expérimentales.

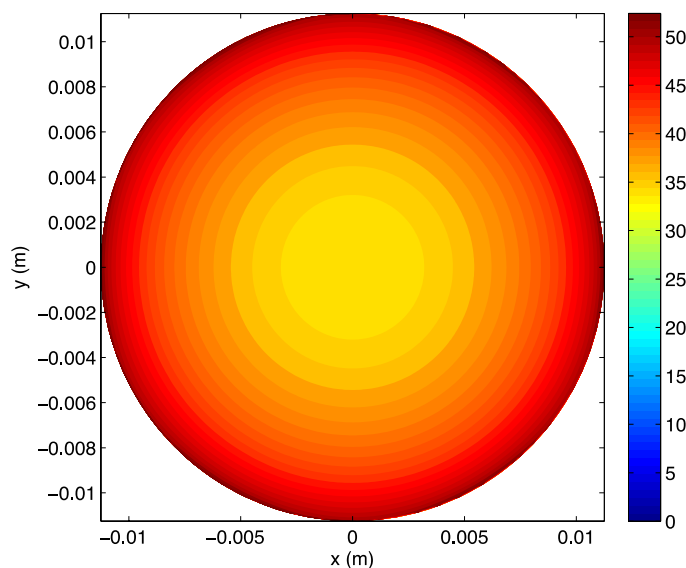


Figure 5.10. Répartition lumineuse (W m^{-2}) dans le réacteur pour un coefficient d'extinction du garnissage de 66 m^{-1} (lot A).

Les essais sont menés avec quatre filtres différents laissant passer 100, 66, 50 et 27 % de la lumière incidente. Pour ces configurations, les irradiances calculées pour les garnissages imprégné et vierge sont données dans le tableau 5.3. Les flux lumineux absorbés par le dioxyde de titane en sont déduits (cf. tableau 5.3).

	Configuration 1		Configuration 2		Configuration 3		Configuration 4	
	1		2		3		4	
Filtre	1		0,66		0,5		0,27	
Dépôt de TiO_2 (g m^{-2})	0,18	-	0,18	-	0,18	-	0,18	-
Coefficient d'extinction (m^{-1})	66,1	14,8	66,1	14,8	66,1	14,8	66,1	14,8
Irradiances calculées (W m^{-2})								
Moyenne	41,0	62,4	27,0	41,1	20,5	31,2	11,1	16,8
Minimum	34,1	60,8	22,5	40,1	17,1	30,4	9,2	14,4
Maximum	53,3	65,8	35,2	43,4	26,6	32,9	14,4	17,8
Flux lumineux absorbés								
(W m^{-2})	21,4	-	14,1	-	10,7	-	5,7	-
($\text{E s}^{-1} \text{ m}^{-2}$)	$6,6 \cdot 10^{-5}$	-	$4,4 \cdot 10^{-5}$	-	$3,3 \cdot 10^{-5}$	-	$1,8 \cdot 10^{-5}$	-

Tableau 5.3. Irradiances calculées et flux lumineux absorbés pour les quatre configurations.

5.4.3. Détermination de la cinétique de photocatalyse

Après 1h, le taux de dégradation pour les expériences réalisées avec les concentrations initiales entre $1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$ et $3,4 \cdot 10^{-1} \text{ mol m}^{-3}$ est compris entre 63 et 44 %. Avec une conductance de transfert k_L égale à $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, la fraction de résistance externe est environ égale à 0,033. Une faible fraction indique que la réaction en surface n'est pas assez rapide comparée au transfert de matière pour créer un gradient de concentration entre le sein du fluide et la surface. Dans ces conditions, la

résistance de transfert externe est négligeable. La dégradation du formaldéhyde est donc limitée par la cinétique chimique.

La valeur de la fraction de résistance externe (f_e) étant proche de la valeur limite, il sera choisi de conserver le terme de transfert pour que le modèle soit valable pour d'autres conditions de concentration ou de débit. En effet, si la vitesse de réaction est plus élevée (pour une concentration élevée par exemple) ou si le transfert est plus lent (pour un débit plus faible par exemple), le système pourrait se trouver en régime de transfert.

L'évolution de la concentration en sortie de réacteur est déterminée en suivant l'algorithme décrit dans le paragraphe 5.4.1 avec l'équation aux dérivées partielles E 5.21 et comparée aux résultats expérimentaux. Les résultats expérimentaux obtenus à un débit de $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ présentés à la section 5.2 sont utilisés pour l'optimisation paramétrique. Les valeurs optimales des paramètres cinétiques et les valeurs du coefficient de corrélation de Pearson R pour ces cas optimaux sont regroupées dans le tableau 5.4.

Modèle	Loi cinétique	Paramètres optimaux et résidu
I	$r_s = \frac{a_s IC}{1+dC}$	$a_s = 1,68 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} (\text{W m}^{-2})^{-1} \text{ s}^{-1}$ $d = 3,57 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ Pearson $C = 0,9997$
II	$r_s = \frac{a_s IC}{1+bl+dC}$	$a_s = 1,81 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} (\text{W m}^{-2})^{-1} \text{ s}^{-1}$ $b = 2,7 \cdot 10^{-3} (\text{W m}^{-2})^{-1}$ $d = 3,68 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ Pearson $C = 0,9997$
III	$r_s = \frac{a_s IC}{bl+dC}$	$a_s = 3,66 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} (\text{W m}^{-2})^{-1} \text{ s}^{-1}$ $b = 4,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ W}^{-1}$ $d = 1,27 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ Pearson $C = 0,9962$
IV	$r_s = \frac{a_s I^{0,5} C}{1+dC}$	$a_s = 6,91 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} (\text{W m}^{-2})^{-0,5} \text{ s}^{-1}$ $d = 1,03 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ Pearson $C = 0,9974$
V	$r_s = a_s I^n C^m$	$a_s = 9,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} (\text{W m}^{-2})^{-n} (\text{mol m}^{-3})^{-m+1} \text{ s}^{-1}$ $n = 0,88$ $m = 0,73$ Pearson $C = 0,9995$

Tableau 5.4. Modèles de lois cinétiques utilisées dans ces travaux et paramètres optimaux.

Le meilleur ajustement est obtenu pour les modèles I et II. Le coefficient b dans le modèle II est tel que $bl \ll 1$. Ainsi les deux premiers modèles sont équivalents pour cette gamme d'irradiation. Le modèle I avec les constantes cinétiques optimisées est utilisé dans la suite de l'étude. Les évolutions de la concentration en sortie de réacteur prédites par le modèle à dispersion couplé au modèle cinétique I sont comparées aux points expérimentaux sur la figure 5.11.

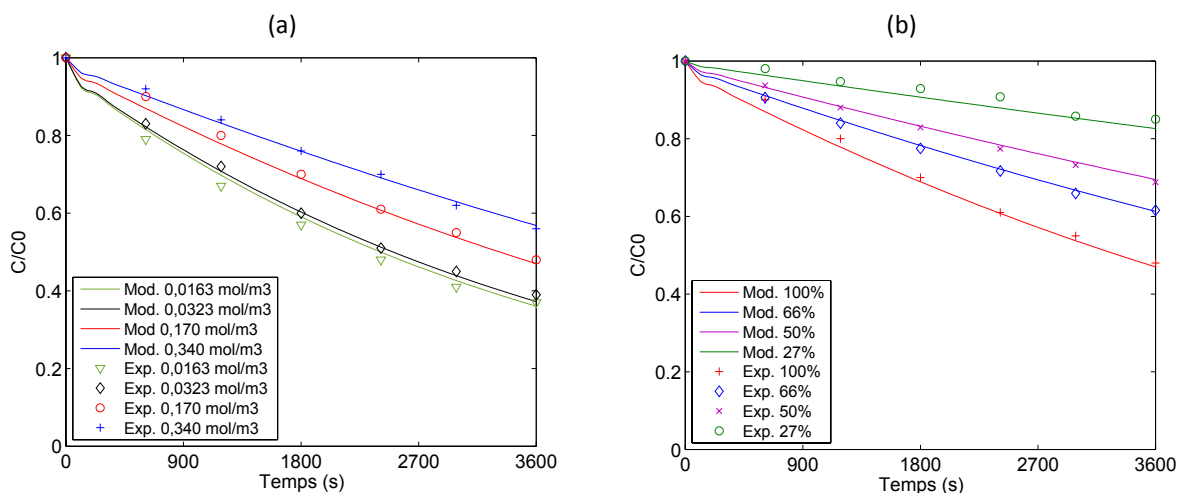


Figure 5.11. Comparaison des résultats expérimentaux (marqueurs) et du modèle (lignes) pour différentes concentrations initiales (a) et irradiations (b).

L'évolution de la concentration en formaldéhyde dans le système est très bien prédite par le modèle pour les différentes conditions de concentrations initiales et d'irradiation. Les taux de dégradation à 1 h expérimentaux et calculés par le modèle sont également représentés sur la figure 5.12. Les figures 5.11 et 5.12 montrent que le modèle prédit de manière satisfaisante la concentration en formaldéhyde en sortie de réacteur. L'hypothèse d'une loi d'ordre 1 en fonction du flux incident moyen est validée de même que les constantes cinétiques retenues.

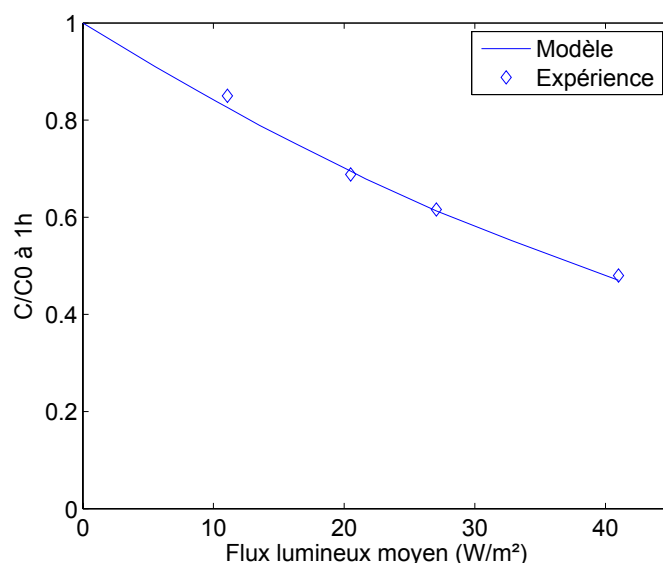


Figure 5.12. Influence du flux lumineux moyen sur le taux de dégradation à 1 h.

5.4.4. Influence du débit sur la vitesse de dégradation

La validité du modèle a été testée pour différents débits. L'influence du débit est prise en compte dans le modèle via l'équation E 5.1 pour le calcul de coefficient de dispersion et dans l'équation E 5.19 pour le calcul de la conductance de transfert. Les débits expérimentaux sont de $0,25 \cdot 10^{-4}$, $0,5 \cdot 10^{-4}$ et $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ soit 15, 30 et 60 mL min^{-1} . La concentration initiale est égale à $1,6 \cdot 10^{-1} \text{ mol m}^{-3}$ et le flux lumineux moyen est égal à 41 W m^{-2} . Pour les expériences à 15 et 30 mL min^{-1} , le taux de dégradation après 1 h d'irradiation est de 52 % dans les deux cas. Il est légèrement inférieur pour les

essais à 60 mL min⁻¹ (48%). Le modèle prédit des taux de dégradation après 1 h d'irradiation égaux à 55 %, 53 % et 53 % pour des débits respectifs de 15, 30 et 60 mL min⁻¹.

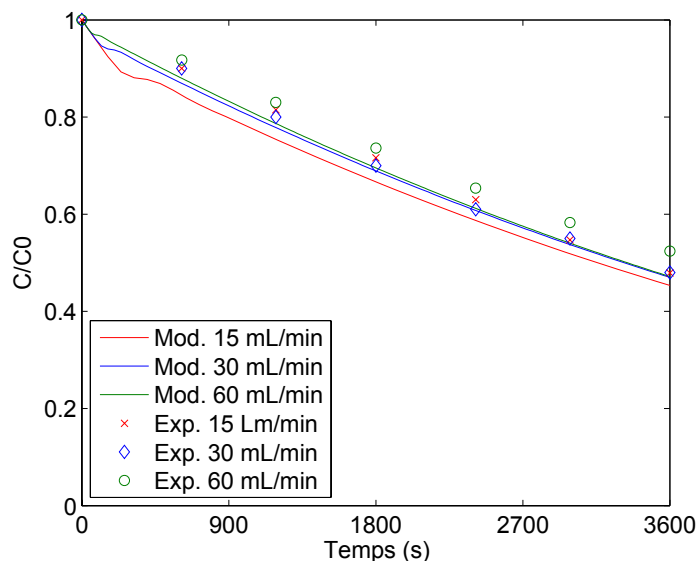


Figure 5.13. Évolution de la concentration en sortie pour différents débits.

Un écart de quelques pourcents est observable entre les expériences et les calculs (cf. figure 5.13). Cependant, en tenant compte de l'incertitude de mesure qui est d'environ 5 %, les prédictions du modèle sont en accord avec les résultats expérimentaux. Les résultats du modèle montrent que le taux de dégradation augmente légèrement lorsque le débit diminue. Cette observation est cohérente avec le fait qu'il n'y a pas de limitation par le transfert de matière. S'il y avait une limitation par ce transfert, une augmentation du débit aurait amélioré le transfert et donc augmenté le taux de dégradation. Dans les conditions expérimentales testées, aucune limitation par le transfert n'a été mise en évidence (la dégradation du formaldéhyde pourrait être limitée par le transfert si la cinétique chimique était nettement plus rapide ou si le coefficient de transfert était inférieur).

5.5. Comparaison des cinétiques : TiO₂ en suspension / TiO₂ déposé

Pour l'étude de la cinétique dans le réacteur utilisant une suspension de catalyseur (§ 3.3), la vitesse de réaction est rapportée au volume de solution (r_v en mol s⁻¹ m⁻³). Pour tous les modèles, la vitesse volumique, définie par rapport au volume de solution, et la vitesse spécifique massique, définie par rapport à la masse de catalyseur, sont reliées par l'équation E 5.24.

$$r_v = a_v f(I, C) = c_{TiO_2} a_w f(I, C) = c_{TiO_2} r_w \quad (E 5.24)$$

Pour le réacteur avec un catalyseur supporté (§ 5.4.3), la vitesse de réaction est rapportée à la surface de garnissage (r_s en mol s⁻¹ m⁻²). La vitesse surfacique, définie par rapport à la surface de garnissage, et la vitesse spécifique massique, définie par rapport à la masse de catalyseur, sont reliées par l'équation E 5.25.

$$r_s = a_s f(I, C) = d_{TiO_2} a_w f(I, C) = d_{TiO_2} r_w \quad (E 5.25)$$

La vitesse r_w ($\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$) dans les équations E 5.24 et E 5.25 est rapportée à la masse de catalyseur et ne dépend que de la concentration et de l'irradiance. Il est alors possible de comparer les vitesses obtenues dans les configurations avec les catalyseurs en suspension ou supportés. Les coefficients a_w sont calculés à partir des coefficients a_s et a_v optimisés. Ils sont donnés dans le Tableau 5.5. Les courbes correspondantes à chaque modèle sont tracées pour les gammes de concentration et d'irradiation étudiées (cf. figure 5.14).

Modèle	Loi cinétique	Valeurs des paramètres optimisés et résidus		
		Suspension	Supporté	
I	$r_w = a_w \frac{IC}{1+dC}$	a_w ($\text{m}^3 \text{g}^{-1} (\text{W m}^{-2})^{-1} \text{s}^{-1}$)	$5,83 \cdot 10^{-7}$	$9,36 \cdot 10^{-8}$
		d ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)	22,9	3,57
		Pearson C	0,9984	0,9997
II	$r_w = \frac{a_w IC}{1+bl+dC}$	a_w ($\text{m}^3 \text{g}^{-1} (\text{W m}^{-2})^{-1} \text{s}^{-1}$)	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$1,01 \cdot 10^{-7}$
		b ($\text{m}^2 \text{W}^{-1}$)	4,32	$2,7 \cdot 10^{-3}$
		d ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)	$1,4 \cdot 10^3$	3,68
		Pearson C	0,9989	0,9997
III	$r_w = \frac{a_w IC}{bl+dC}$	a_w ($\text{m}^3 \text{g}^{-1} (\text{W m}^{-2})^{-1} \text{s}^{-1}$)	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$2,03 \cdot 10^{-8}$
		b ($\text{m}^2 \text{W}^{-1}$)	0,21	$4,6 \cdot 10^{-3}$
		d ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)	69	1,27
		Pearson C	0,9989	0,9962
IV	$r_w = \frac{a_w I^{0,5} C}{1+dC}$	a_w ($\text{m}^3 \text{g}^{-1} (\text{W m}^{-2})^{-0,5} \text{s}^{-1}$)	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$3,47 \cdot 10^{-7}$
		d ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)	21,4	1,03
		Pearson C	0,9994	0,9974
V	$r_w = a_w I^n C^m$	a_w ($\text{m}^3 \text{g}^{-1} (\text{W m}^{-2})^{-n} (\text{mol m}^{-3})^{-m+1} \text{s}^{-1}$)	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$5,31 \cdot 10^{-8}$
		n	0,31	0,88
		m	0,34	0,73
		Pearson C	0,9998	0,9995

Tableau 5.5. Modèles cinétiques et paramètres optimisés pour les deux catalyseurs.

Dans la configuration où le catalyseur est supporté, la cinétique plus lente pourrait être liée au fait qu'une partie de la masse du catalyseur n'est pas active en raison d'un problème de diffusion de matière ou de lumière à travers l'épaisseur du dépôt.

La surface BET du dioxyde de titane déposé est de $41 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$. Pour des conditions similaires de dépôt, Sampaio et al. (2013) ont déterminé une surface BET de $53 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ et une porosité du dépôt de 57 %. En considérant une porosité équivalente, il est possible de calculer l'épaisseur de la couche de TiO_2 . Pour une charge de $0,18 \text{ g m}^{-2}$, l'épaisseur du dépôt est $0,11 \mu\text{m}$. D'après les coefficients d'absorption rassemblés en annexe A (cf. figure A.2), un dépôt de cette épaisseur entraîne une diminution de l'irradiation de quelques pourcents seulement. En suspension, le dioxyde de titane est présent sous forme d'agrégats de $0,1$ à $0,3 \mu\text{m}$. Les particules élémentaires de dioxyde de titane sont donc irradiées de manière relativement homogène également. Il semblerait ainsi que la différence de cinétique observée ne soit pas liée à une irradiation inhomogène.

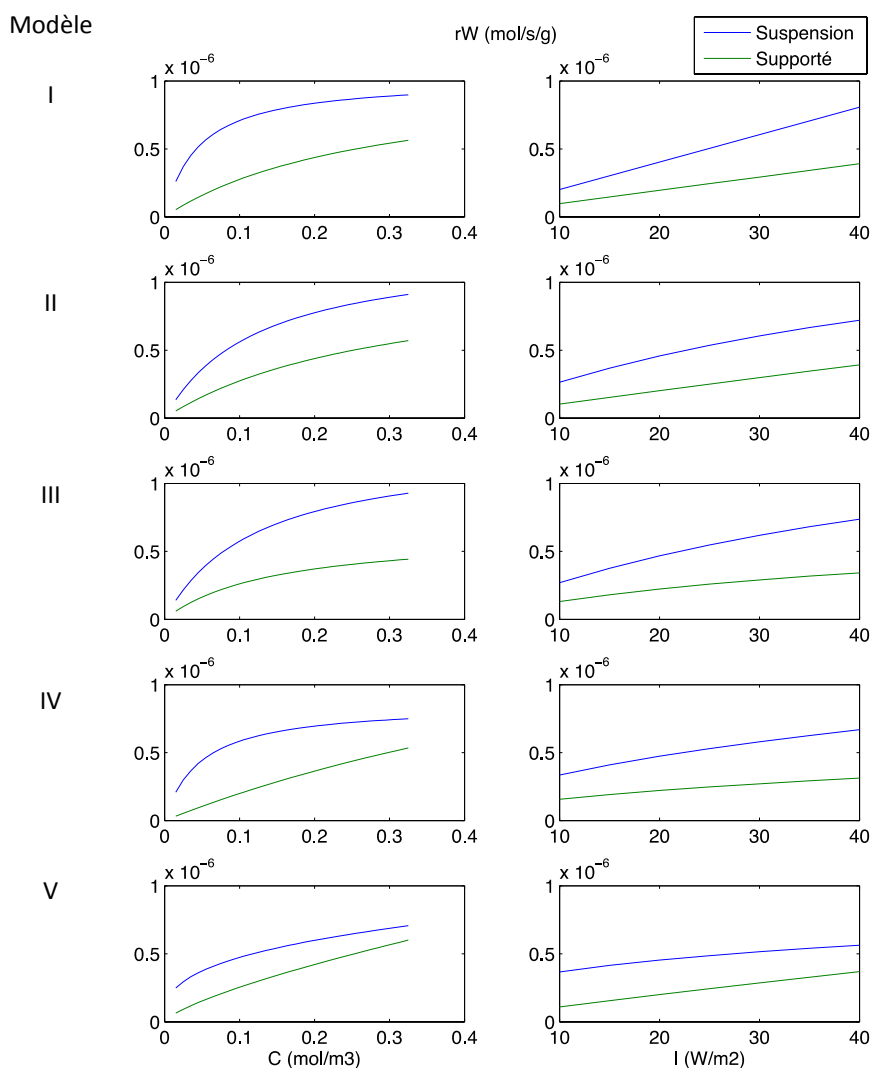


Figure 5.14. Comparaison des lois cinétiques optimisées en fonction de la concentration initiale ($I = 41 \text{ W m}^{-2}$) et en fonction de l'irradiation ($C = 1,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol m}^{-3}$).

Pour déterminer s'il existe une limitation par le transfert interne dans le cas du catalyseur déposé, le module de Thiele φ est calculé par la méthode décrite par Villiermaux (1982) (cf. équation E 5.26).

$$\varphi = \frac{rL^2}{D_e C_s} \tag{E 5.26}$$

Où r ($\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-3}$) est la vitesse rapportée au volume de catalyseur, L (m) est la dimension caractéristique du catalyseur, D_e ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) est la diffusion interne effective et C_s (mol m^{-3}) est la concentration à la surface. La diffusion interne effective est calculée avec l'équation E 5.27.

$$D_e = \frac{\varepsilon D_m}{\tau_p} \tag{E 5.27}$$

Où ε est la porosité du catalyseur, D_m ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) est la diffusion moléculaire et τ_p est la tortuosité.

Les données sont les suivantes :

- Porosité : $\varepsilon = 0,57$.
- Tortuosité : $\tau_p \approx 5$ (généralement compris entre 2 et 10 pour les catalyseurs commerciaux).
- Diffusion moléculaire du formaldéhyde dans l'eau à 25 °C : $D_m = 1,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.
- Concentration en surface : $C_s = 0,1 \text{ mol m}^{-3}$.
- Masse volumique du dépôt : $\rho_{\text{TiO}_2} = 3,8 \cdot 10^3 \text{ g m}^{-3}$.
- Épaisseur du dépôt : $L = 0,11 \text{ }\mu\text{m}$.
- Vitesse rapportée à la masse de catalyseur : $r_w = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ (loi puissance avec $I = 40 \text{ W m}^{-2}$ et $C = 0,1 \text{ mol m}^{-3}$).

Dans les conditions données, la diffusion interne effective est de $1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. La vitesse rapportée à au volume de catalyseur est égale au produit $r_w \times \rho_{\text{TiO}_2}$ soit environ $1 \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-3}$. Le module de Thiele est d'environ 10^{-4} . Un module largement inférieur à 1 indique que le système est en régime chimique. Il n'y a donc pas de limitation par le transport interne.

La différence de cinétique ne s'explique donc ni par une irradiation inhomogène ni par une limitation par le transport interne. Pour les deux configurations, le catalyseur utilisé est du dioxyde titane P25 Degussa. Cependant, il est possible que, lors de la calcination, la structure cristalline de TiO_2 ait été modifiée. Pour des températures de calcination basses ($< 800 \text{ }^\circ\text{C}$), la forme anatase est prépondérante relativement à la forme rutile, (Wetchakun et Phanichphant, 2008). Une augmentation de la taille des particules et une diminution de la surface spécifique ont lieu avec une augmentation de la température de calcination (Chen et Dionysiou, 2006 ; Wetchakun et Phanichphant, 2008). S'il s'est produit une transition de la forme rutile à la forme anatase lors de la calcination, le catalyseur a pu être rendu moins efficace par rapport au TiO_2 P25 initial.

En ce qui concerne l'évolution de la cinétique en fonction de la concentration, les courbes sont plus linéaires dans le cas du catalyseur supporté (cf. figure 5.14). Dans le modèle de Langmuir-Hinshelwood, la courbure de la courbe est liée à la constante d'absorption. On peut alors penser que la calcination a modifié la surface du catalyseur et ainsi engendré des équilibres d'adsorption différents.

Conclusion

Une caractérisation de l'hydrodynamique du réacteur à lit fixe a été réalisée expérimentalement en système ouvert et fermé. Le comportement hydrodynamique du réacteur a été modélisé de manière satisfaisante à partir du modèle à dispersion. Le bilan de matière a été établi sur les bases de ce modèle à dispersion en prenant en compte les processus de transfert de matière et la réaction chimique à la surface. Les données expérimentales obtenues pour différentes concentrations initiales ont permis de déterminer des constantes cinétiques de travail optimales. Pour une loi cinétique donnée, le modèle a permis de prédire l'évolution de la concentration en fonction du temps pour différentes conditions d'irradiation et de débit.

Dans le chapitre suivant, ce réacteur photocatalytique sera utilisé en couplage avec une colonne d'absorption afin de constituer un épurateur pilote de laboratoire. Ce dispositif capable d'épurer un flux d'air contenant du formaldéhyde en continu, sera testé pour différentes conditions expérimentales. La faisabilité d'un épurateur à l'échelle réelle fonctionnant sur le même principe que le pilote de laboratoire sera ensuite étudiée.

Chapitre 6. Pilote expérimental couplant absorption et photocatalyse

Introduction

Après une analyse des techniques d'épuration possibles, la méthode la plus adaptée aux contraintes du secteur tertiaire s'est révélée être le piégeage par absorption suivi de la dégradation par photocatalyse en phase liquide. L'objectif de ce chapitre est de tester dans un épurateur pilote de laboratoire l'absorption et la dégradation photocatalytique du formaldéhyde en continu. Dans un premier temps, l'absorption du formaldéhyde en continu par une colonne garnie sera réalisée pour différentes conditions expérimentales. Le réacteur photocatalytique, présenté au chapitre précédent, sera ensuite monté en parallèle de la colonne d'absorption. La phase liquide circule alors en circuit fermé dans la colonne d'absorption et dans le réacteur photocatalytique. Un modèle mathématique sera élaboré afin de prédire la concentration en phase liquide dans le système, puis validé expérimentalement dans différentes conditions expérimentales. Enfin, ce modèle sera utilisé pour dimensionner un réacteur photocatalytique capable de traiter un flux de formaldéhyde représentatif d'un cas réel. Pour ce dimensionnement, le cas d'un bureau « type », contenant une source au sol, présenté au chapitre 2, sera repris.

6.1. Absorption du formaldéhyde en continu

Dans cette partie, la méthode d'analyse du formaldéhyde en phase gazeuse, le montage expérimental permettant la génération d'un effluent contenant du formaldéhyde et son traitement par absorption sont présentés. L'absorption du formaldéhyde en continu est réalisée dans une colonne garnie remplie d'anneaux Raschig. Cette technologie d'absorbeur a été choisie pour sa simplicité de mise en œuvre (cette recherche de simplicité correspond dans l'esprit à la possibilité d'un transfert à d'autres cultures des savoirs issus de ce travail pour des opérations possibles de maintenance). Il est bien entendu que dans une étape plus définitive, le choix d'un absorbeur fera l'objet d'une optimisation.

6.1.1. Méthode d'analyse du formaldéhyde en phase gazeuse

La détermination de la concentration en formaldéhyde en phase gazeuse est réalisée en deux étapes : le formaldéhyde est d'abord absorbé dans de l'eau dans un flacon laveur (cf. Figure 6.1) ; la solution de lavage est ensuite analysée par la méthode par dérivation décrite au paragraphe 3.1. Une pompe de prélèvement située en aval du flacon laveur permet de faire buller le gaz à analyser dans de l'eau. Il a été vérifié qu'un lavage pendant 10 min à 1 L min^{-1} dans 15 mL d'eau permet de piéger l'ensemble du formaldéhyde (cf. figure 6.2). Cette méthode permet de mesurer des concentrations à partir de $0,05 \text{ mg m}^{-3}$ soit $1,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$

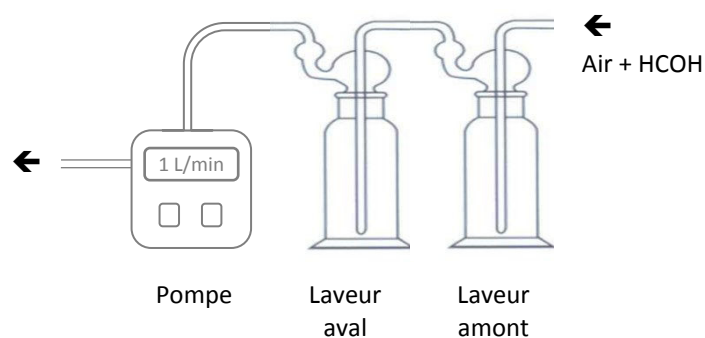


Figure 6.1. Montage expérimental pour le prélèvement du formaldéhyde en phase gazeuse.

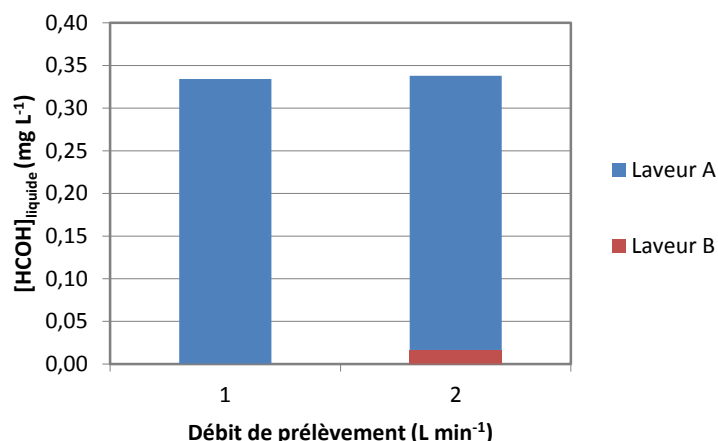


Figure 6.2. Influence du débit de prélèvement sur la quantité récupérée dans les laveurs (A : amont, B : aval).

6.1.2. Dispositif de génération de formaldéhyde en phase gazeuse

Le formaldéhyde gazeux est généré par sublimation du paraformaldéhyde (PFA). Il s’agit d’un polymère de formaldéhyde qui se présente sous la forme de cristaux blancs. Lors de sa sublimation, le polymère libère du formaldéhyde gazeux sous forme de monomère. Le dispositif utilisé est présenté sur la figure 6.3. De l’air sec est chauffé à l’aide d’un cordon chauffant puis traverse un tube contenant du paraformaldéhyde. Le flux est ensuite dilué pour atteindre la concentration en formaldéhyde désirée.

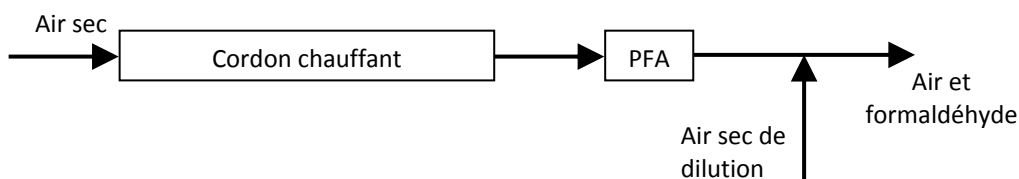


Figure 6.3. Système de génération du formaldéhyde en phase gazeuse (PFA : paraformaldéhyde).

La stabilité de la génération a été testée sur 6 h (cf. figure 6.4). La concentration moyenne est de $2,91 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-3}$ et l’écart-type $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$.

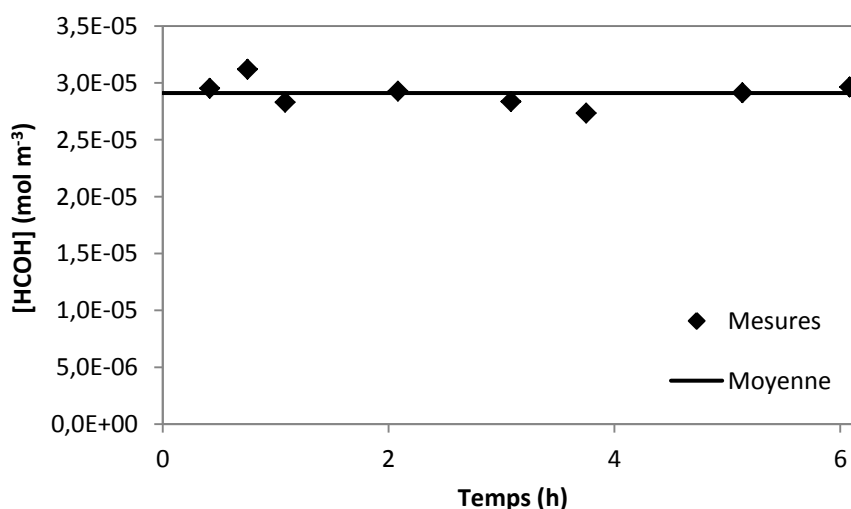


Figure 6.4. Stabilité de la génération de formaldéhyde (Masse de PFA : 1 g, débit de génération : $0,2 \text{ L min}^{-1}$, débit de dilution 4 L min^{-1}).

6.1.3. Dispositif expérimental pour l'absorption du formaldéhyde

L'absorption du formaldéhyde est réalisée dans une colonne à garnissage à contre-courant de diamètre intérieur 3 cm et de hauteur 50 cm (cf. figure 6.5). Les éléments de garnissage sont des anneaux Raschig en verre de 6 mm. La phase gazeuse circule avec une gamme de débit allant de $5 \cdot 10^{-5}$ à $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ soit de 3 à 6 L min^{-1} avec une concentration en formaldéhyde de l'ordre de $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol m}^{-3}$ soit environ 1 mg m^{-3} . La phase liquide circule en circuit fermé avec un débit compris entre $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ et $2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (soit entre 30 et 120 mL min^{-1}). Le volume d'eau utilisé est 200 mL. Après la stabilisation de la génération, les concentrations en phase gazeuse et en phase liquide sont suivies afin de déterminer l'efficacité de la colonne.

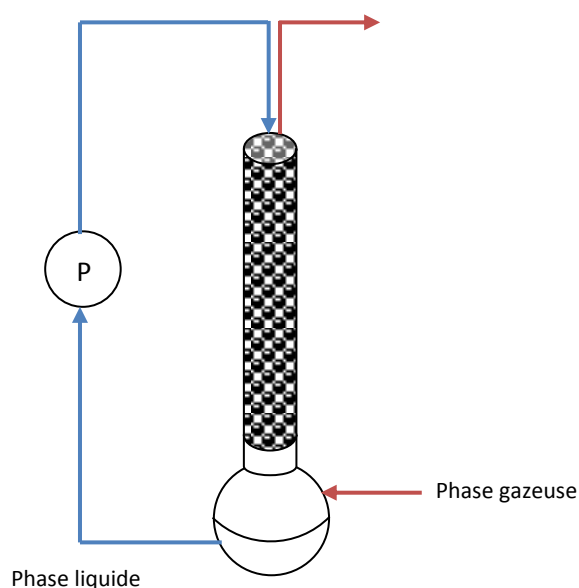


Figure 6.5. Dispositif expérimental pour l'absorption à contre-courant.

6.1.4. Étude hydrodynamique de la colonne d'absorption

Deux séries d'expériences sont réalisées : une première à un débit de liquide variable et un débit de gaz constant et une seconde à un débit de gaz variable et un débit de liquide constant. Les débits de chacune des phases sont indiqués dans le tableau 6.1.

Dans l'annexe D, sont présentées les principales étapes du dimensionnement d'un contacteur pour l'absorption d'un composé organique volatil (COV) par de l'eau. Les conditions d'engorgement ont été calculées selon la méthode décrite au paragraphe D.2 (cf. tableau 6.1). Le système se situe entre 25 % et 44 % de l'engorgement. La perte de charge, estimée par les formules de Prahl (1969) ou de Leva (1953), est faible (équations E D.9 et E D.11). Elle atteint 27 Pa m^{-1} pour le débit de gaz le plus élevé. Dans ces conditions expérimentales, le garnissage n'est pas complètement mouillé. La surface effective d'échange est évaluée dans la partie suivante.

Conditions expérimentales								
Débit de liquide Q_L	(mL min ⁻¹)	30	60	90	120	60	60	60
Débit de liquide Q_L	(m ³ s ⁻¹)	0,5 10 ⁻⁶	1,0 10 ⁻⁶	1,5 10 ⁻⁶	2,0 10 ⁻⁶	1,0 10 ⁻⁶	1,0 10 ⁻⁶	1,0 10 ⁻⁶
Débit de gaz Q_G	(L min ⁻¹)	4,1	4,1	4,1	4,1	3,1	5,1	5,7
Débit de gaz Q_G	(m ³ s ⁻¹)	6,8 10 ⁻⁵	6,8 10 ⁻⁵	6,8 10 ⁻⁵	6,8 10 ⁻⁵	5,2 10 ⁻⁵	8,5 10 ⁻⁵	9,5 10 ⁻⁵
Débit massique spécifique L_M	(kg s ⁻¹ m ⁻²)	0,707	1,415	2,122	2,829	1,415	1,415	1,415
Débit massique spécifique G_M	(kg s ⁻¹ m ⁻²)	0,114	0,114	0,114	0,114	0,086	0,142	0,159
Estimation du pourcentage d'engorgement								
X	(-)	0,213	0,426	0,639	0,852	0,563	0,342	0,306
Y	(-)	0,066	0,039	0,028	0,021	0,031	0,047	0,051
U_{Geng}	(m s ⁻¹)	0,541	0,418	0,352	0,308	0,372	0,456	0,475
$U_{Gréel}$	(m s ⁻¹)	0,135	0,135	0,135	0,135	0,102	0,167	0,187
% de l'engorgement		25%	32%	38%	44%	27%	37%	39%
Estimation de la perte de charge selon Prahl (1969)								
$Y_{réel}$	(-)	4,1 10 ⁻³	4,1 10 ⁻³	4,1 10 ⁻³	4,1 10 ⁻³	2,3 10 ⁻³	6,3 10 ⁻³	7,9 10 ⁻³
C	(-)	669,1	661,7	654,2	646,8	1166,1	424,2	337,9
$\Delta P/Z$	(Pa m ⁻¹)	10,4	13,7	17,1	20,5	8,9	19,5	23,4
Estimation de la perte de charge selon Leva (1953) et Robbins (1991) : $\beta = 0,188$ s et $\gamma = 1253$								
$\Delta P/Z$	(Pa m ⁻¹)	13,8	13,8	13,8	13,8	7,9	21,4	26,7
Constantes : $\rho_G = 1,18$ kg m ⁻³ ; $\rho_L = 1000$ kg m ⁻³ ; $D = 3 \cdot 10^{-2}$ m ; $\varepsilon = 0,72$; $a = 700$ m ² m ⁻³ ; $F = 1875$ m ² m ⁻³ .								

Tableau 6.1. Conditions expérimentales pour l'étude hydrodynamique de la colonne d'absorption.

6.1.5. Efficacité d'absorption

Dans cette partie, la géométrie de la colonne (diamètre 3 cm et hauteur 0,5 m) et le garnissage (anneaux de Raschig 6 mm) restent identiques pour tous les essais. La concentration de la phase gazeuse est mesurée en entrée et en sortie de la colonne. L'efficacité d'absorption, E_G , est calculée avec l'équation suivante :

$$E_G = \left(1 - \frac{C_{aval}}{C_{amont}} \right) \times 100 \quad (\text{E 6.1})$$

Où C_{amont} et C_{aval} sont les concentrations en formaldéhyde dans la phase gazeuse en amont et en aval de la colonne d'absorption. Dans un premier temps, le débit de gaz en entrée ($6,8 \cdot 10^{-5}$ m³ s⁻¹) et la concentration en formaldéhyde en amont sont maintenus constants. L'influence du débit de liquide sur l'efficacité d'absorption est étudiée entre 30 et 120 mL min⁻¹ (cf. figure 6.6 a). Dans un second temps, l'influence du débit de gaz sur l'efficacité d'absorption est examinée entre 3,1 et 5,7 L min⁻¹ (cf. figure 6.6 b). Le débit de liquide dans la colonne est maintenu à 60 mL min⁻¹.

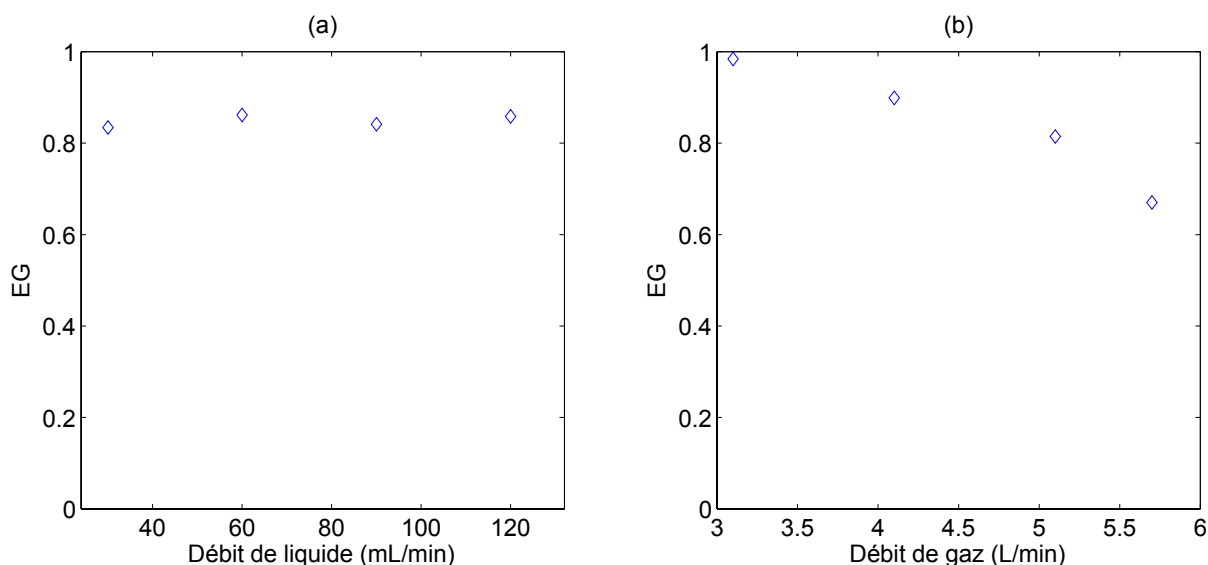


Figure 6.6. Efficacité d'absorption en fonction du débit de liquide (a) et du débit de gaz (b).

Les résultats expérimentaux montrent une stabilité de l'efficacité d'absorption en fonction du débit de liquide et une diminution lorsque le débit de gaz augmente.

L'efficacité d'absorption dépend du débit de liquide à travers le calcul du coefficient de transfert côté liquide et de la surface mouillée. Cependant, dans le cas d'un composé très soluble comme le formaldéhyde, le transfert côté liquide n'est pas limitant et $K_G^0 = k_G^0$. Sachant que le débit de liquide n'intervient pas dans le calcul du coefficient de transfert côté gaz, il influence alors seulement la surface d'échange effective.

Pour chaque expérience, le nombre d'unité de transfert, NUT_{OG} , est calculé à partir du facteur d'absorption et de l'efficacité selon les équations E D.17 à E D.19. La hauteur d'unité de transfert, HUT_{OG} , est alors déduite (cf. tableau D.1). D'après l'intégration du bilan de matière, l'expression de la hauteur d'unité de transfert est la suivante :

$$HUT_{OG} = \frac{G}{K_G^0 a_0 \Omega} \tag{E 6.2}$$

D'où

$$K_G^0 a_0 = \frac{G}{HUT_{OG} \Omega} \tag{E 6.3}$$

Les valeurs du produit $K_G^0 \times a_0$ sont représentées en fonction des vitesses des phases liquide et gazeuse pour chacun des trois modèles d'écoulement des phases pour la détermination de NUT_{OG} (cf. figure 6.7) :

- Modèle 1 : Les deux phases sont en écoulement piston.
- Modèle 2 : La phase gazeuse est en écoulement piston et la phase liquide parfaitement mélangée.
- Modèle 3 : Les deux phases sont parfaitement mélangées.

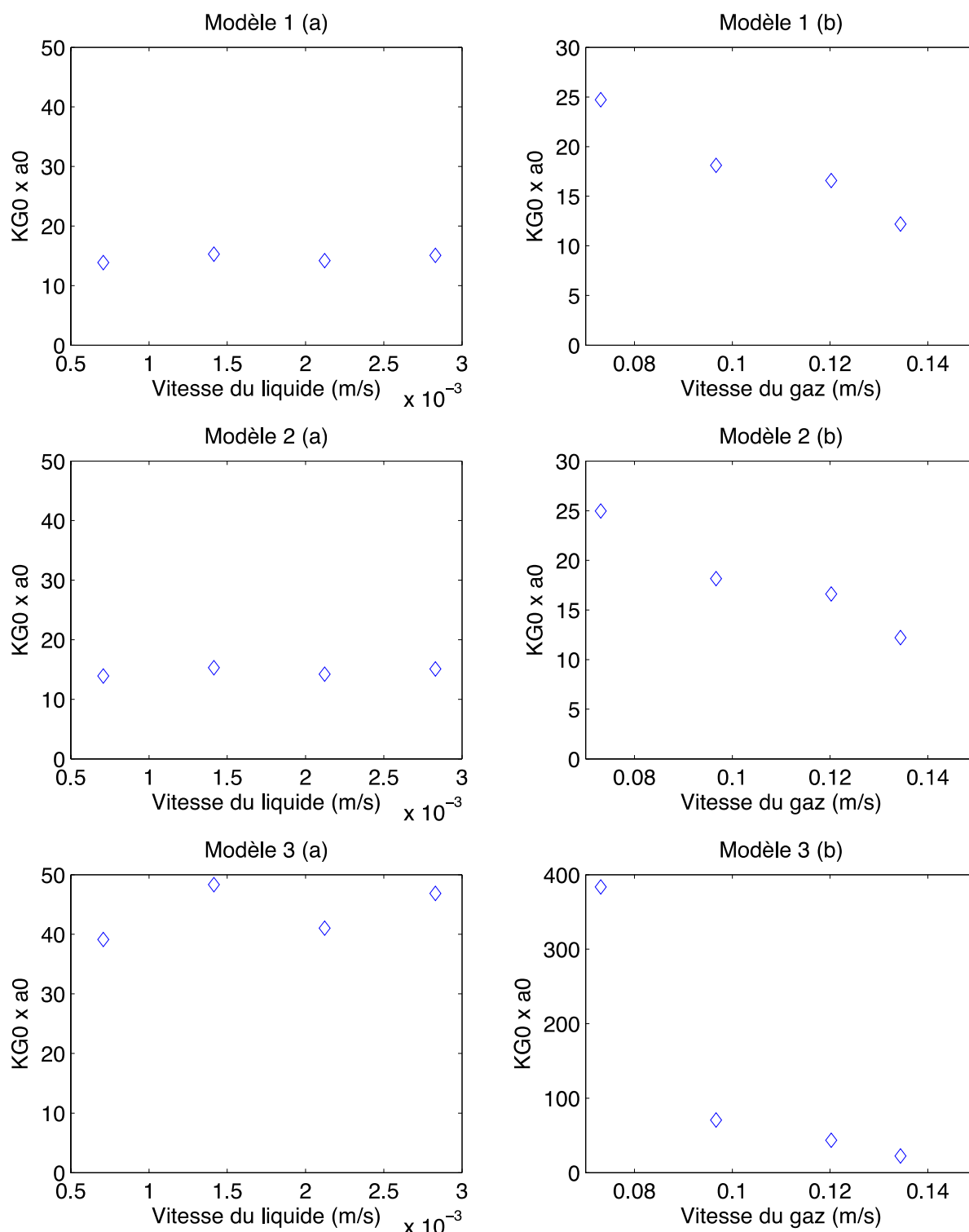


Figure 6.7. Estimation du produit $K_G^0 \times a_0$ ($mol\ s^{-1}\ m^{-3}$) en fonction des vitesses des phases liquides (a) et gazeuses (b) pour les trois modèles. (1 : deux phases piston, 2 : liquide RPA et gaz piston, 3 : deux phases RPA).

D'après la figure 6.7, le produit $K_G^0 \times a_0$ ne dépend pas de la vitesse du liquide quel que soit le modèle d'écoulement des phases. D'après les corrélations citées en annexe (cf. tableau D.2), le coefficient de transfert côté gaz ne dépend pas de la vitesse du liquide. Selon l'inventaire des corrélations pour le transfert de matière réalisé par Wang et al. (2005), la surface effective dépend

généralement de la vitesse du liquide avec la puissance 0,4. D'autres corrélations présentent des dépendances moins fortes vis à vis de u_L telle que celle de Weisman et Bonilla (1950). La surface effective calculée par cette corrélation représente 20 à 30 % de la surface totale du garnissage. Il est en accord avec les observations réalisées au cours des essais (cf. figure 6.8).

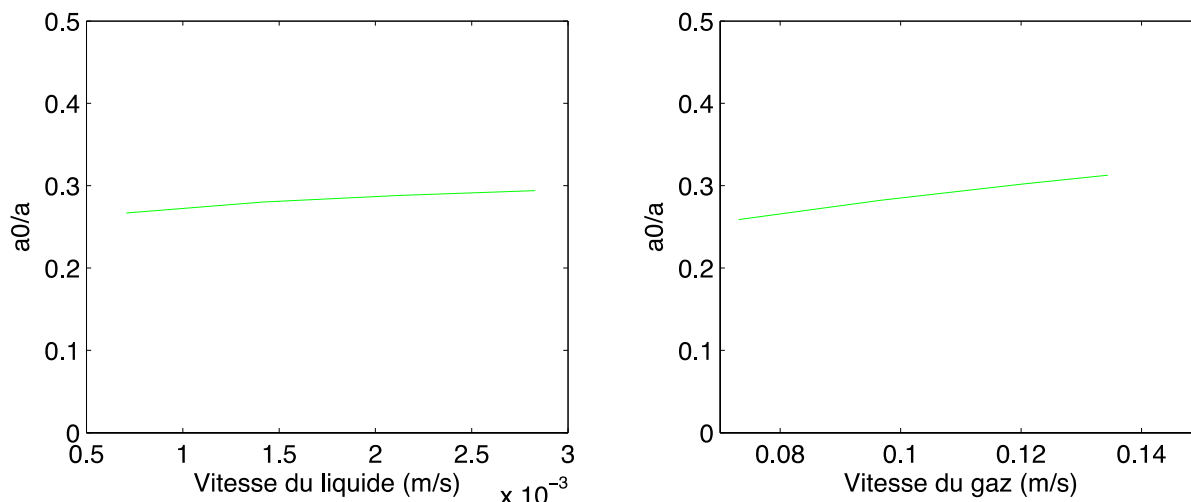


Figure 6.8. Surface spécifique efficace en fonction des vitesses en phase liquide et en phase gazeuse calculée avec la corrélation de Weisman et Bonilla (1950).

Pour les trois modèles d'écoulement des phases, le produit $K_G^0 \times a_0$ diminue lorsque la vitesse de la phase gazeuse augmente (cf. figure 6.7). Cette évolution n'est pas cohérente avec celles prévues par les corrélations données au paragraphe 2.4.4, ce qui laisse penser que ces modèles ne sont pas adaptés à ce cas expérimental.

En divisant le produit $K_G^0 \times a_0$ obtenu expérimentalement par la surface efficace calculée par la corrélation de Weisman et Bonilla (1950) (cf. figure 6.8), le coefficient de transfert global K_G^0 est estimé figure 6.9.

D'après les tracés de K_G^0 en fonction des vitesses de chacun des fluides, le coefficient de transfert global ne dépend pas de la vitesse de la phase liquide et décroît lorsque la vitesse du gaz augmente. Parmi les corrélations présentées dans le tableau D.2, seuls les travaux de Piché et al. (2003) prédisent une décroissance de K_G^0 en augmentant u_G dans ces conditions expérimentales. Cependant, l'évolution de K_G^0 prédit par ces travaux sur la gamme de vitesse testée se limite à quelques pourcents.

Plusieurs éléments permettent d'interpréter ces écarts entre les corrélations et les résultats expérimentaux. Les essais ont été réalisés avec des anneaux Raschig de petites tailles par rapport aux garnissages habituellement utilisés pour construire les corrélations. De même, les débits de liquide et de gaz sont assez faibles par rapport aux données de la littérature. Enfin, le formaldéhyde est particulièrement soluble en raison de son hydratation rapide. Des composés avec un tel coefficient de partage ont rarement été étudiés dans les travaux disponibles dans la littérature. De plus, l'absorption du formaldéhyde est décrit par une constante de Henry apparente qui prend en compte la présence des formes hydratées et non-hydratée du formaldéhyde (cf. § 1.1.1).

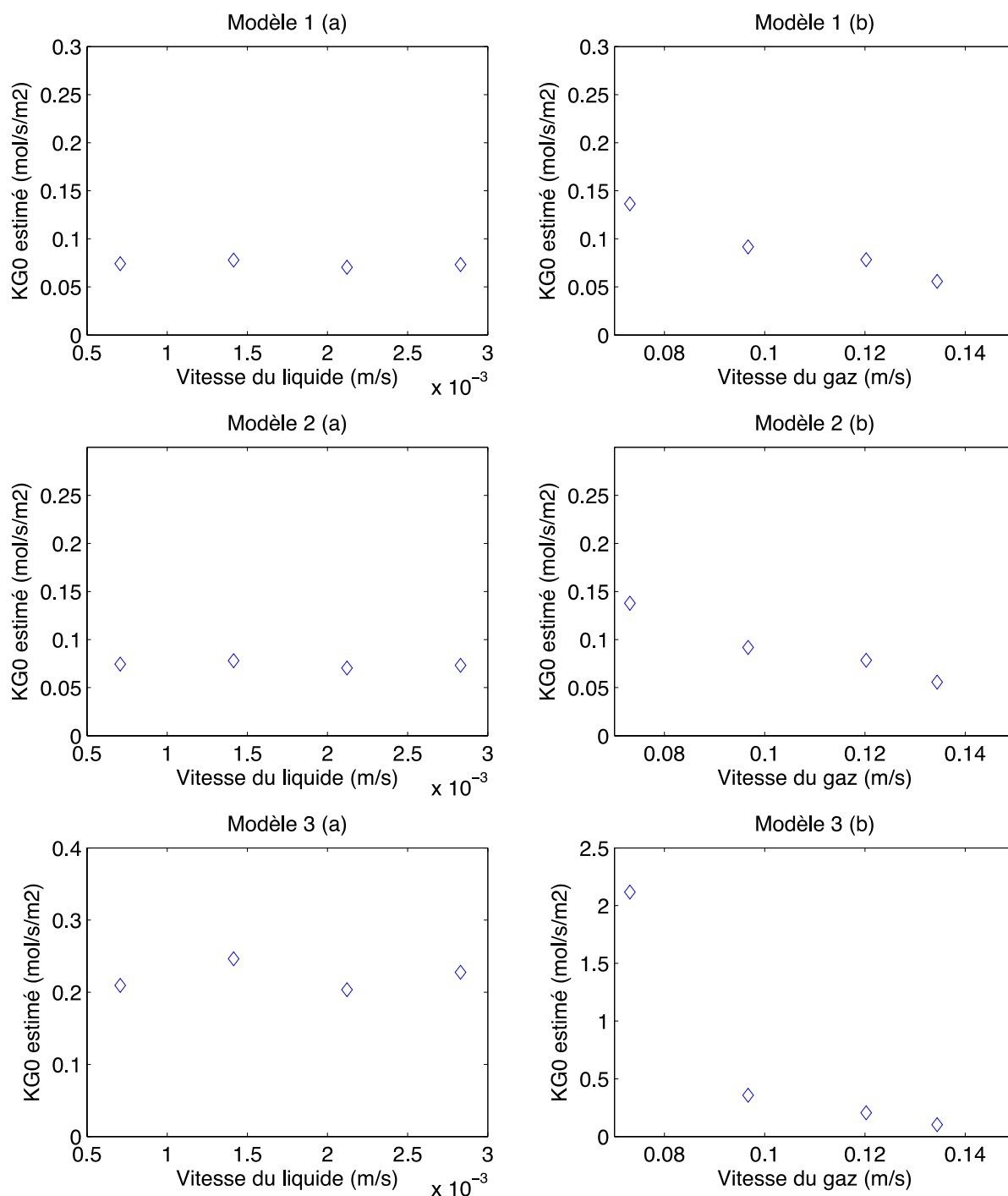


Figure 6.9. Coefficient de transfert global estimé en fonction des vitesses de chacune des phases.

6.2. Absorption et dégradation du formaldéhyde en continu

6.2.1. Dispositif expérimental

Le couplage absorption-photocatalyse du formaldéhyde est réalisé avec le dispositif présenté sur la figure 6.10. La colonne d'absorption est alimentée en air contenant du formaldéhyde issu du système de génération et en liquide qui circule en circuit fermé à travers le réservoir et le réacteur photocatalytique. La colonne d'absorption est celle présentée précédemment (cf. § 6.1.3). Le réacteur photocatalytique est identique à celui décrit au paragraphe 5.1. Les prélèvements de gaz ont lieu en entrée et en sortie de colonne d'absorption et les prélèvements de liquide en pied de colonne d'absorption. Lorsque la génération est stabilisée, de l'eau pure est introduite dans le montage. Pendant une période donnée, les lampes sont maintenues éteintes pour permettre de concentrer la solution en formaldéhyde. Les lampes sont ensuite allumées. Il est alors possible d'étudier le couplage absorption-photocatalyse.

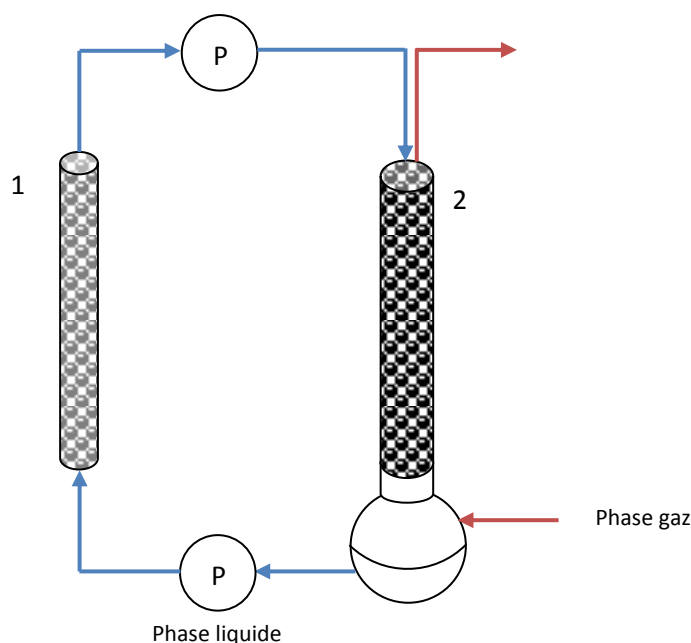


Figure 6.10. Dispositif expérimental continu pour l'absorption et la photocatalyse en continu (1 : réacteur photocatalytique, 2 : colonne d'absorption).

L'efficacité du pilote est évaluée pour différentes conditions expérimentales :

- Catalyseur : Lot A ou B.
- Irradiation du réacteur photocatalytique : entre 50 et 100 %.
- Flux de polluant en entrée de la colonne d'absorption stable ou croissant au cours du temps.
- Flux de polluant en entrée de la colonne d'absorption faible ou élevé.
- Période avant mise en fonctionnement du réacteur : entre 1 h et 3 h.

Un programme informatique permettant de prédire la concentration en formaldéhyde en phase liquide dans le pilote est construit sur la base du modèle retenu pour la modélisation du réacteur photocatalytique à lit fixe. Les résultats expérimentaux sont ensuite comparés à ceux prédits par le modèle.

6.2.2. Modélisation du couplage absorption-photocatalyse

L'objectif est de concevoir un programme informatique pour modéliser un dispositif d'absorption et de dégradation photocatalytique. Ce programme doit permettre de prévoir la concentration en phase liquide dans le dispositif en fonction de paramètres d'entrée tels que les débits de chacune des phases, la concentration en phase gazeuse en entrée ou les dimensions des éléments (cf. figure 6.11). Dans ce programme, les seuls paramètres d'ajustement sont les constantes cinétiques de photocatalyse. Cette modélisation permettra donc de vérifier les constantes déterminées dans le chapitre précédent.

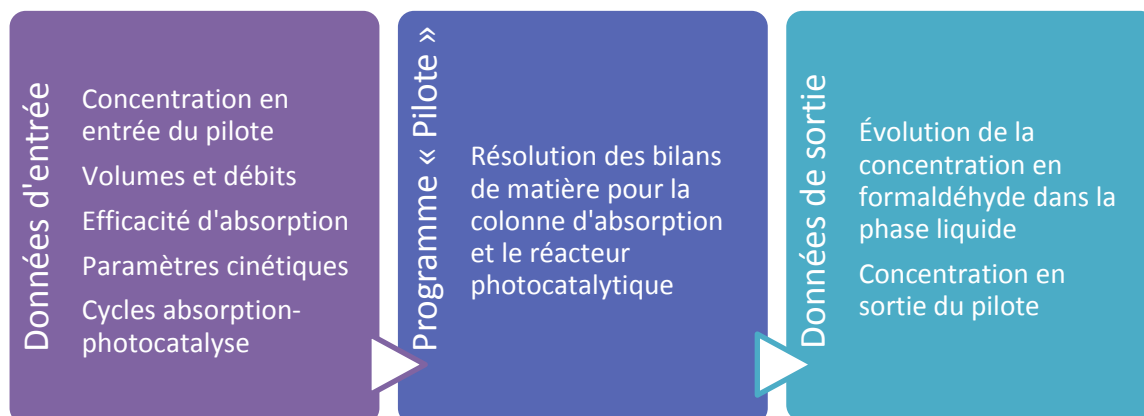


Figure 6.11. Principe de fonctionnement du programme « Pilote ».

Les hypothèses posées pour la résolution du bilan de matière sur le réacteur photocatalytique sont décrites à la section 4.2.3. Le flux de disparition dans le lit photocatalytique est calculé en résolvant l'équation aux dérivées partielles du modèle à dispersion avec réaction. La loi cinétique retenue est celle du modèle I :

$$r_s = \frac{a_s I C}{1 + dC} \quad (\text{E 6.4})$$

Avec les constantes cinétiques optimisées $a_s = 1,68 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} (\text{W m}^{-2})^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $d = 3,57 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Le flux d'absorption est calculé à partir de l'efficacité de la colonne déterminée expérimentalement et de la concentration en entrée en phase gazeuse.

6.2.3. Comparaison des résultats expérimentaux et calculés

6.2.3.1. Fonctionnement en mode « absorption seule »

Dans un premier temps, le pilote de laboratoire expérimental est testé en mode absorption seule. Le liquide circule dans le réacteur photocatalytique sans source d'irradiation. Dans le cas où la concentration en formaldéhyde en phase gazeuse à l'entrée de la colonne d'absorption n'est pas constante, son évolution expérimentale est interpolée pour être intégrée dans la modélisation (cf. figure 6.12 a). Pour l'expérience et le modèle, les évolutions des concentrations en phase gazeuses en entrée et en sortie de la colonne d'absorption et en phase liquide sont représentées sur la figure 6.12. La solution se charge progressivement en formaldéhyde. L'évolution en phase liquide observée expérimentalement est correctement prédite par le modèle.

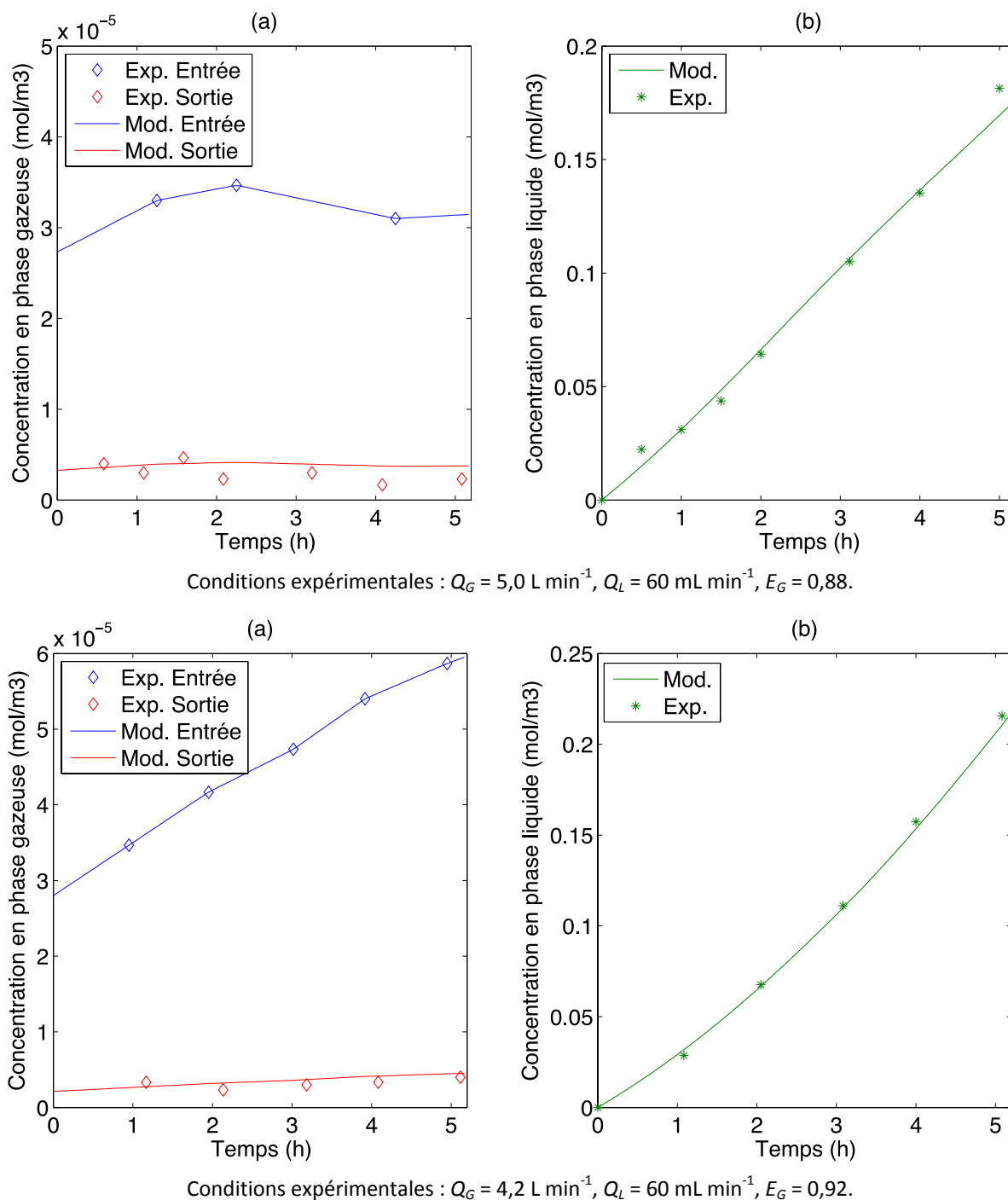


Figure 6.12.Évolution des concentrations en phase gazeuse en entrée et sortie de la colonne d’absorption (a) et en phase liquide (b) pour l’expérience et pour le modèle.

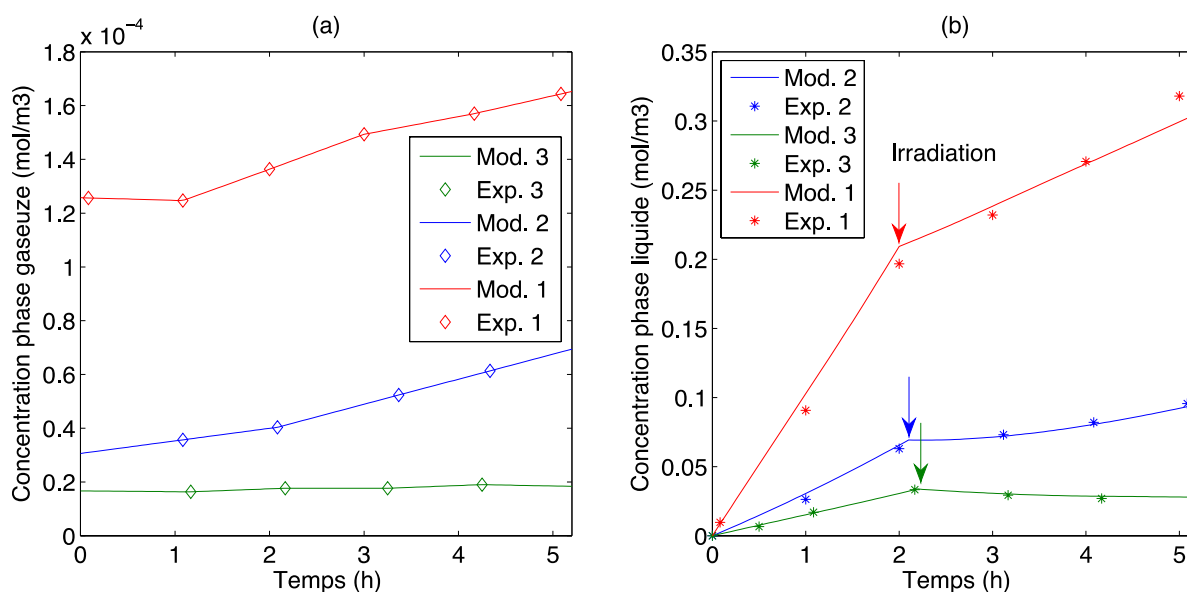
La solubilité limite du formaldéhyde dans l’eau étant très élevée du fait de son hydratation rapide (cf. § 1.1.1), il est possible de faire fonctionner la partie absorption pendant plusieurs heures avant de démarrer la dégradation photocatalytique.

6.2.3.2. Fonctionnement en mode absorption et dégradation

Pendant les deux premières heures de l’expérience, les lampes du réacteur sont maintenues éteintes afin de charger la solution en formaldéhyde. Elles sont ensuite allumées et l’évolution de la concentration en phase liquide est suivie.

Influence de la concentration en formaldéhyde à l'entrée du pilote

Des expériences ont été réalisées à trois niveaux de concentrations en phase gazeuse à l'entrée de la colonne d'absorption (cf. figure 6.13 a). Pour ces trois cas, l'évolution de la concentration en phase liquide observée expérimentalement est comparée sur la figure 6.13 b à celle obtenue par le modèle décrit au paragraphe 6.2.1. Pour ces conditions expérimentales ($Q_G = 4,2 \text{ L min}^{-1}$, $Q_L = 60 \text{ mL min}^{-1}$, $E_G = 0,93$, lot A, irradiation = 100 %), l'évolution de la concentration en phase liquide est correctement prédite. Pour le flux de formaldéhyde en entrée le plus faible (cas 3), le terme d'absorption est compensé par la réaction photocatalytique et la concentration est stabilisée. Pour des flux plus élevés, la cinétique de la réaction n'est pas suffisamment rapide et le formaldéhyde continue à s'accumuler durant la durée de l'expérimentation dans la phase liquide.



Conditions expérimentales : $Q_G = 4,2 \text{ L min}^{-1}$, $Q_L = 60 \text{ mL min}^{-1}$, $E_G = 0,93$, irradiation = 100 %, lot A.

Figure 6.13. Évolution de la concentration en formaldéhyde dans la phase liquide au cours du temps (b) pour différentes concentrations en phase gazeuse à l'entrée de la colonne d'absorption (a).

Influence des paramètres liés au réacteur : charge en TiO_2 et irradiation

En modifiant l'irradiation et/ou la charge en dioxyde de titane du garnissage, il est possible de modifier les capacités de dégradation du formaldéhyde dans le pilote. Par exemple, l'utilisation du lot B, plus chargé en TiO_2 , permet de compenser le terme d'absorption. Le lot B donne de très bons résultats même pour une irradiation réduite de moitié (cf. figure 6.14). Dans les mêmes conditions, la simulation montre que la réaction sur le lot A n'aurait pas pu compenser le flux de formaldéhyde absorbé.

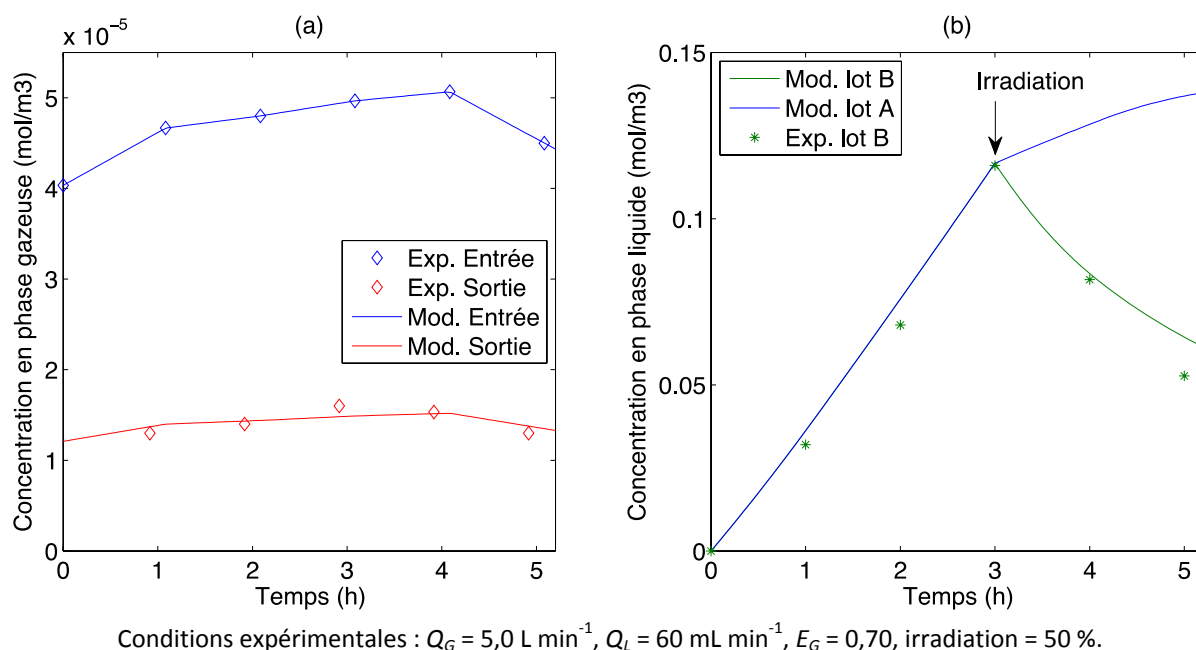


Figure 6.14. Évolution des concentrations en phase gazeuse en entrée et sortie de la colonne d'absorption (a) et en phase liquide (b) pour l'expérience et pour le modèle pour deux lots de garnissage.

L'influence de l'amplitude du flux d'irradiation sur l'évolution de la concentration en phase liquide est mise en évidence sur la figure 6.15. Le modèle prédit que même pour une irradiation réduite à 25 % du flux maximal, soit une irradiation moyenne d'environ 10 W m^{-2} (cf. § 4.2.3.2), le flux d'absorption est compensé et la concentration en formaldéhyde dans la phase liquide est stabilisée durant la durée d'une expérience.

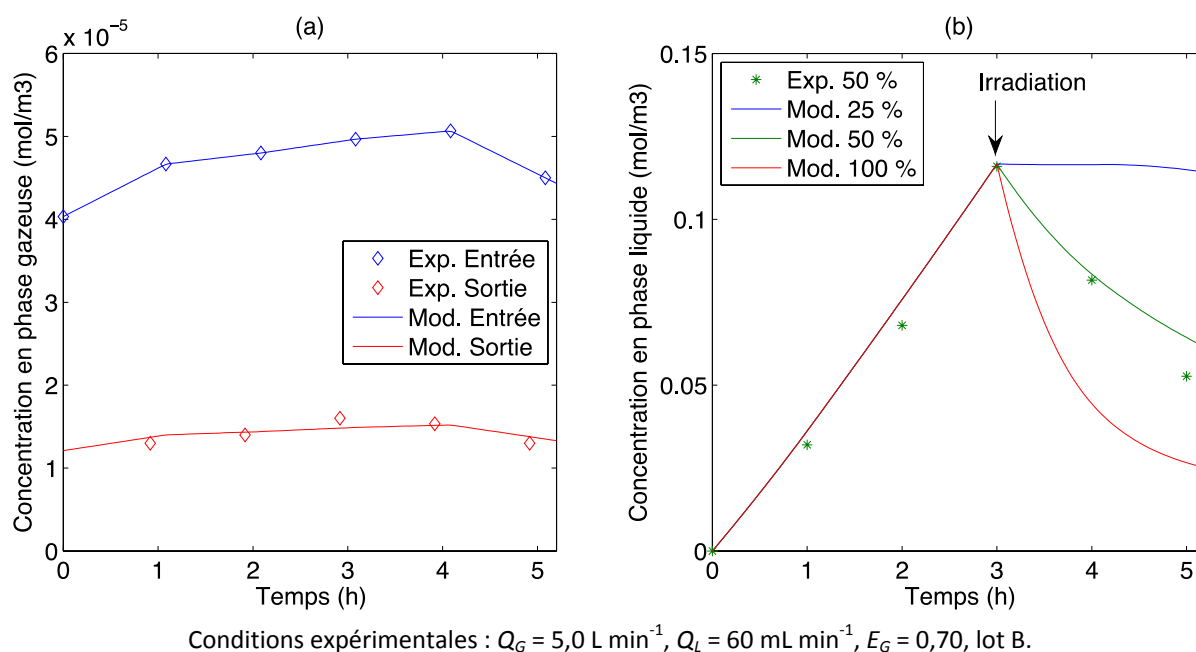
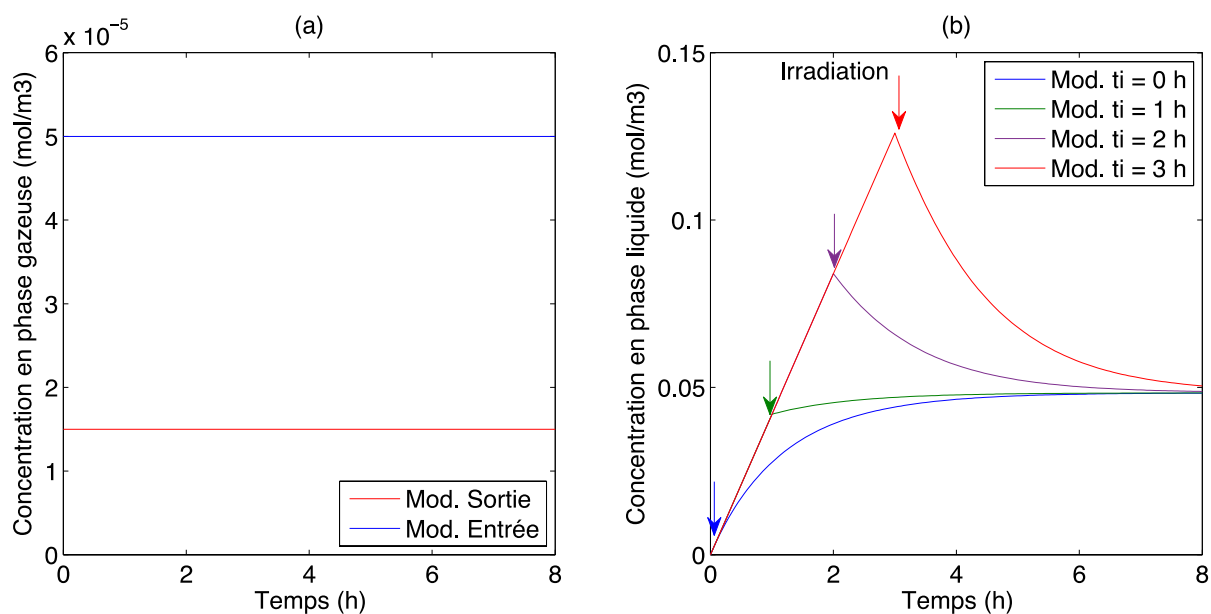


Figure 6.15. Évolution des concentrations en phase gazeuse en entrée et sortie de la colonne d'absorption (a) et en phase liquide (b) pour différents niveaux d'irradiation.

Influence du délai avant la mise en fonctionnement de l'irradiation

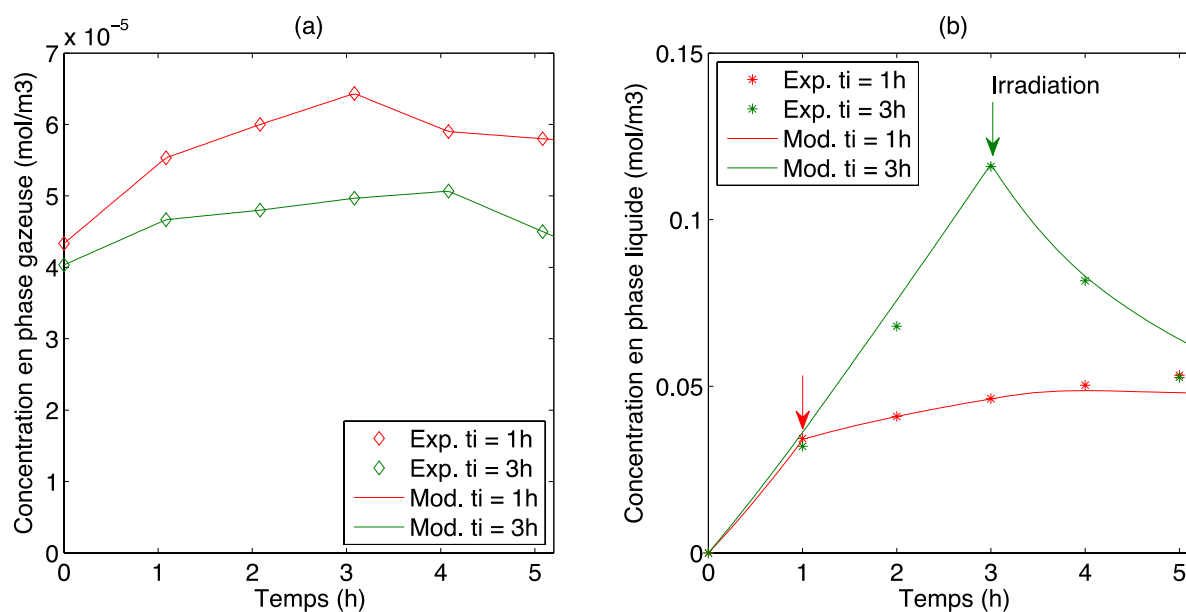
Dans le cas où le terme d'absorption est compensé par la dégradation, la concentration en formaldéhyde dans la phase liquide se stabilise autour d'une valeur qui est fixe pour une configuration donnée. Cette valeur est indépendante du délai avant la mise en fonctionnement de l'irradiation (noté t_i). Cependant, en diminuant ce délai il est possible d'éviter le dépassement de cette valeur de stabilisation (cf. figure 6.16).



Conditions expérimentales : $Q_G = 5,0 \text{ L min}^{-1}$, $Q_L = 60 \text{ mL min}^{-1}$, $E_G = 0,70$, irradiation = 50 %, lot B.

Figure 6.16. Évolution des concentrations en phase gazeuse en entrée et sortie de la colonne d'absorption (a) et en phase liquide (b) pour le modèle pour différents délais de mise en fonctionnement de l'irradiation.

Ce phénomène, mis en évidence avec la modélisation sur la Figure 6.16, a été vérifié expérimentalement pour des délais de 1 et 3 h (cf. figure 6.17).



Conditions expérimentales : $Q_G = 5,0 \text{ L min}^{-1}$, $Q_L = 60 \text{ mL min}^{-1}$, $E_G = 0,70$, irradiation = 50 %, lot B.

Figure 6.17. Évolution des concentrations en phase gazeuse en entrée et sortie de la colonne d'absorption (a) et en phase liquide (b) pour l'expérience et pour le modèle pour différents délais de mise en fonctionnement de l'irradiation.

6.3. Étude de faisabilité pour le bureau « type »

Le pilote expérimental couplant absorption et photocatalyse se révèle efficace pour traiter un flux de formaldéhyde à l'échelle du laboratoire. Les paramètres du réacteur (garnissage, irradiation ou dimensions) peuvent être ajustés de manière à compenser un flux en entrée de l'épurateur pilote plus ou moins important. De plus, le programme « pilote » a montré sa robustesse pour prédire la concentration en formaldéhyde dans la phase liquide du système d'épuration.

6.3.1. Dimensionnement du réacteur photocatalytique

L'étape suivante consiste à estimer les caractéristiques d'un épurateur fonctionnant dans un cas réel. Pour cette étude, le cas réel considéré est la pièce bureau présentée dans le chapitre 2. Il s'agit d'une pièce de 15 m² ventilée dans laquelle une source émet du formaldéhyde en continu. Dans cette pièce est disposé un épurateur d'air fonctionnant de manière identique au pilote expérimental.

Un programme informatique sous Matlab[®] est conçu afin de prédire la concentration en formaldéhyde dans la pièce et dans le système d'épuration (cf. figure 6.18). Dans la pièce, le volume d'air est supposé être parfaitement mélangé. Pour déterminer, au cours du temps, la concentration moyenne en formaldéhyde dans l'air de la pièce, le bilan de matière suivant est résolu :

$$F_e S = E_G Q_G C_G + Q_V C_G + V \frac{dC_G}{dt} \quad (\text{E 6.5})$$

Dans le bilan de matière dans la phase liquide de l'épurateur (E 6.6), le terme source correspond au flux de formaldéhyde absorbé ($E_G Q_G C_G$ en mol s⁻¹) et le terme de dégradation ($f_{dég}$ en mol s⁻¹) est calculé par le modèle à dispersion avec réaction (cf. § 5.4.1).

$$E_G Q_G C_G = f_{deg} + V_L \frac{dC_L}{dt} \tag{E 6.6}$$

Dans ces équations, l'efficacité d'absorption E_G du dispositif est imposée. La possibilité de dimensionner un absorbeur ayant cette efficacité est discutée dans la section suivante (cf. § 6.2.4.1).

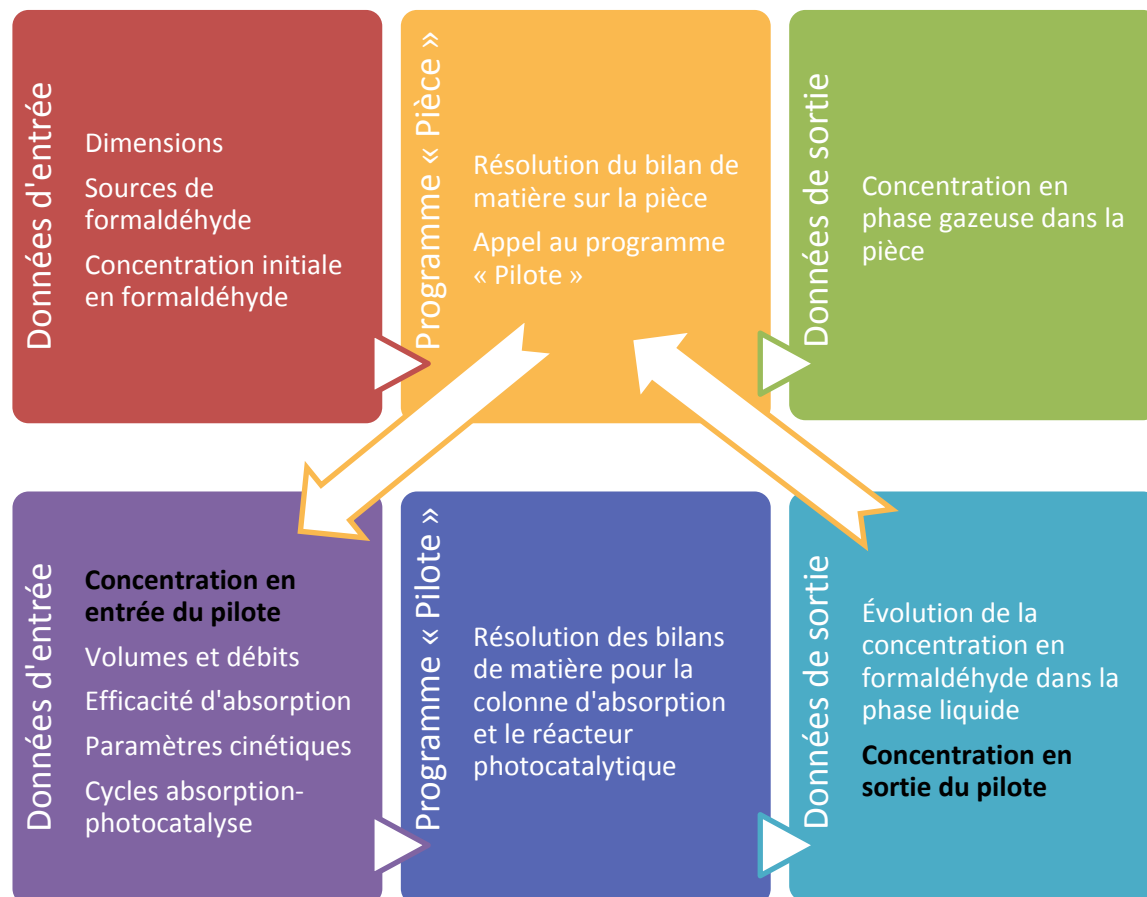


Figure 6.18. Principe de fonctionnement du programme « Pièce ».

6.3.1.1. Réacteur photocatalytique de géométrie circulaire

Le programme « Pièce » a été lancé avec les paramètres indiqués dans le tableau 6.2. Il s'agit d'une pièce avec un débit de ventilation et d'air dans l'épurateur de $41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Ces débits forts assurent une bonne recirculation dans la pièce et une situation proche d'un volume d'air parfaitement mélangé (cf. § 2.9). Dans cette configuration, la hauteur et le diamètre du lit fixe ont été multipliés par deux par rapport au pilote de laboratoire tout en conservant la même géométrie cylindrique. Le volume de liquide et débit de liquide ont été multipliés par 8.

Données d'entrée du programme « Pièce »		Données d'entrée du programme « Pilote »	
Surface, S	15 m^2	Débit phase gazeuse, Q_G	$41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$
Volume, V	45 m^3		$1,13 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
Efficacité pilote, E_G	0,75	Débit phase liquide, Q_L	$0,48 \text{ L min}^{-1}$
Débit de ventilation, Q_V	$41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$	Volume de liquide, V_L	$8,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$
Source de formaldéhyde, F_e	$146 \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$	Lit fixe : Lot	B
	$1,35 \cdot 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	Hauteur	0,83 m
Concentration initiale	$54 \mu\text{g m}^{-3}$	Diamètre	5,5 cm
	$1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$	Irradiation	100 %

Tableau 6.2. Principaux paramètres des programmes « Pièce » et « Pilote » pour un réacteur circulaire.

Avec la méthode de calcul de la répartition lumineuse décrite à la section § 5.4.2, il est possible de vérifier que le garnissage est complètement irradié. L'irradiance est minimale au centre du réacteur et vaut $9,1 \text{ W m}^{-2}$. Elle est au maximum de $44,8 \text{ W m}^{-2}$ à la paroi du réacteur.

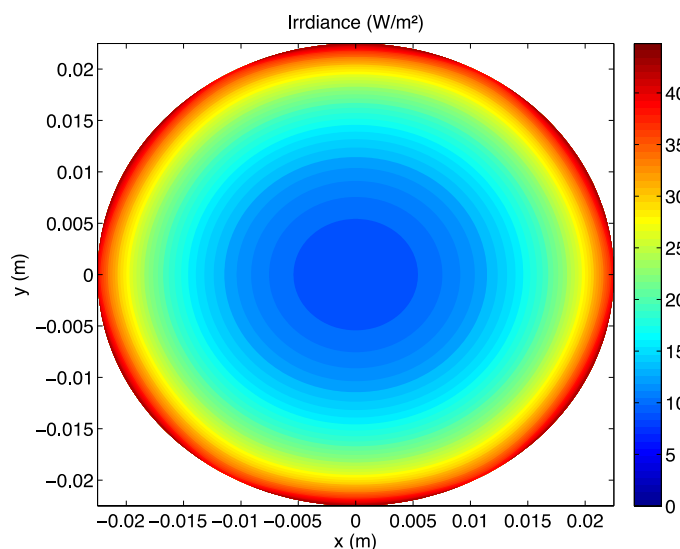


Figure 6.19. Répartition lumineuse dans le réacteur circulaire décrit au tableau 6.2.

Pour cette configuration, les résultats des calculs sont présentés sur la figure 6.20. La concentration initiale en phase gazeuse de $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$ ($54 \mu\text{g m}^{-3}$) correspond à la celle calculée pour une pièce sans épurateur. Après 1 h, l'absorption démarre et engendre une diminution de la concentration en phase gazeuse jusqu'à une valeur stable de $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$ ($31 \mu\text{g m}^{-3}$) après 4 h de fonctionnement. Si l'irradiation débute au même moment que l'absorption (courbe rouge), la concentration en phase liquide se stabilise rapidement à une valeur de $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$. Si l'irradiation commence 1 h après l'absorption, la concentration en phase liquide se stabilise également à $1,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$ mais avec un pic correspondant à plus de 1,5 fois la valeur du régime permanent.

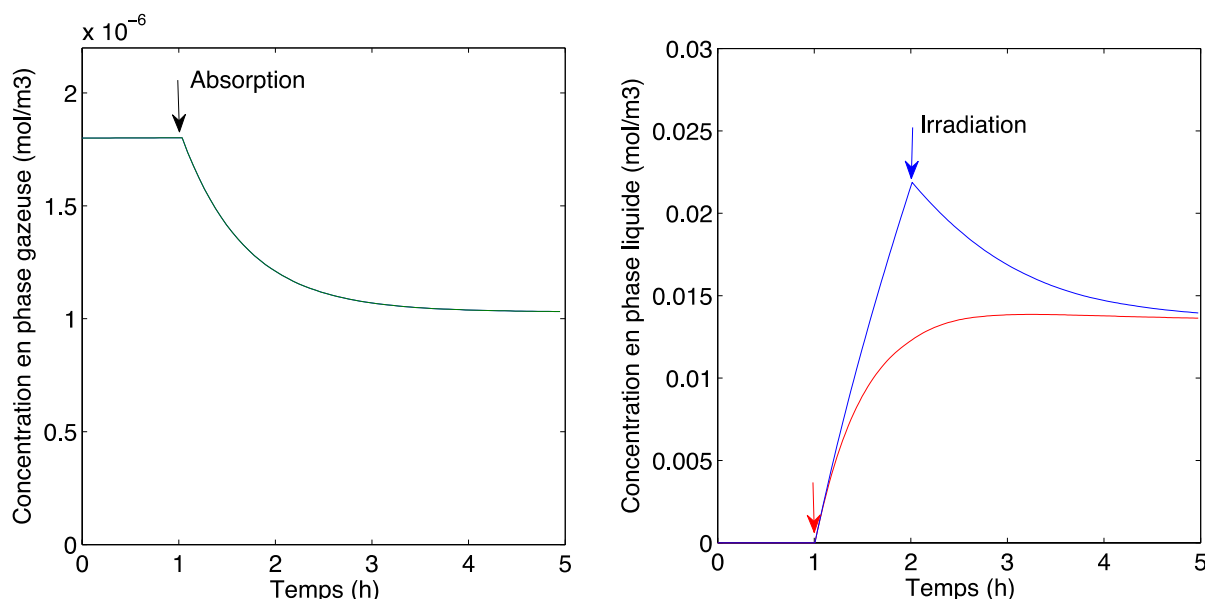


Figure 6.20. Concentration en formaldéhyde dans l'air de la pièce et dans la phase liquide du pilote (absorption à 1h, irradiation à 1 h ou 2 h).

Le lit fixe, d'un encombrement relativement faible ($1,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$) permet de compenser la source importante de formaldéhyde placée dans la pièce. Globalement, cette configuration permet de réduire la concentration en phase gazeuse de 43 % par rapport à la situation sans épurateur et de stabiliser la concentration de formaldéhyde dans la phase liquide.

Les calculs sont réalisés avec le même réacteur en considérant une pièce moins ventilée ($Q_V = 20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) tout en gardant un rapport de Q_V/Q_G de 1. Les résultats sont présentés sur la figure 6.21. La concentration dans la phase gazeuse, avant la mise en marche de l'absorption et de l'irradiation, est égale au double du cas précédent. Elle se stabilise ensuite à $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$. Dans les deux cas présentés sur la figure 6.21, l'évolution de la concentration en phase gazeuse diffère par le temps nécessaire pour atteindre le régime permanent. Il est d'environ 2 h pour $Q_G = 41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ et de 4 h pour $Q_G = 20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. De la même manière, en phase liquide, la concentration en formaldéhyde se stabilise plus tard lorsque le débit de gaz dans l'épurateur est plus faible. Dans les deux configurations, le taux d'abattement en régime continu est de 43 % dans l'air de la pièce.

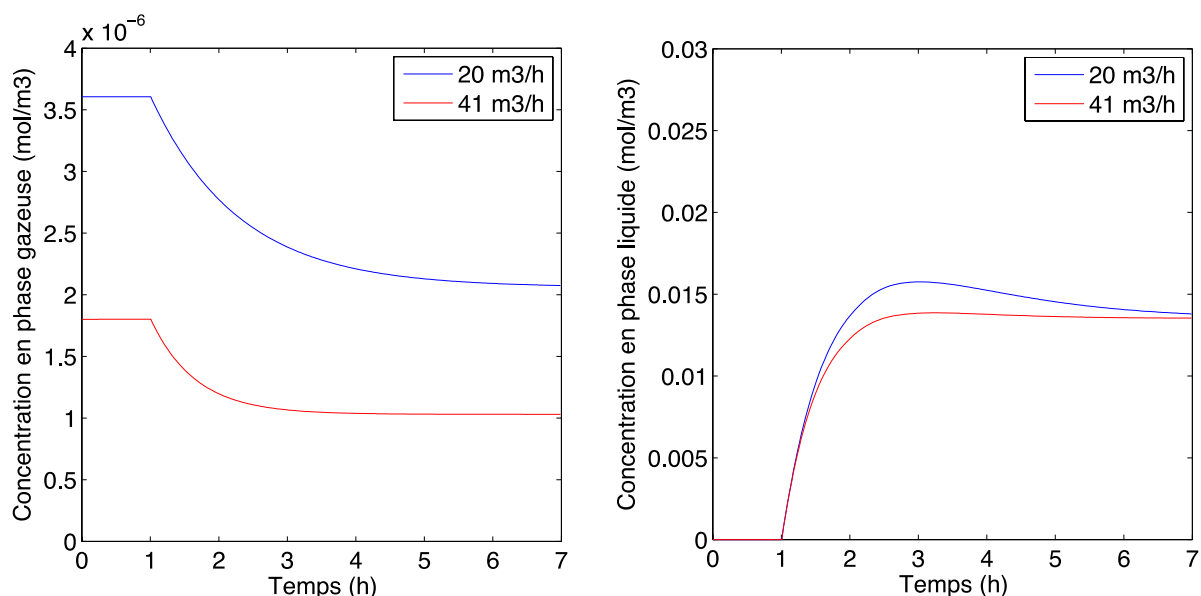


Figure 6.21. Concentration en formaldéhyde dans l'air de la pièce et dans la phase liquide du pilote ($Q_V = Q_G = 20$ ou $41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, absorption et irradiation à 1 h).

Pour un débit de ventilation de $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, les calculs sont réalisés pour un débit de l'épurateur de 20 et $41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (cf. figure 6.22). L'épurateur fonctionnant avec un débit de $41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ permet d'atteindre une concentration dans l'air plus basse que si le débit de l'épurateur est de $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Les taux d'abattement sont respectivement de 43 et 60 % pour des débits de l'épurateur de 20 et $41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Pour un débit de la phase gazeuse de $41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, le flux de formaldéhyde absorbé étant plus élevé, la concentration dans la phase liquide est plus importante.

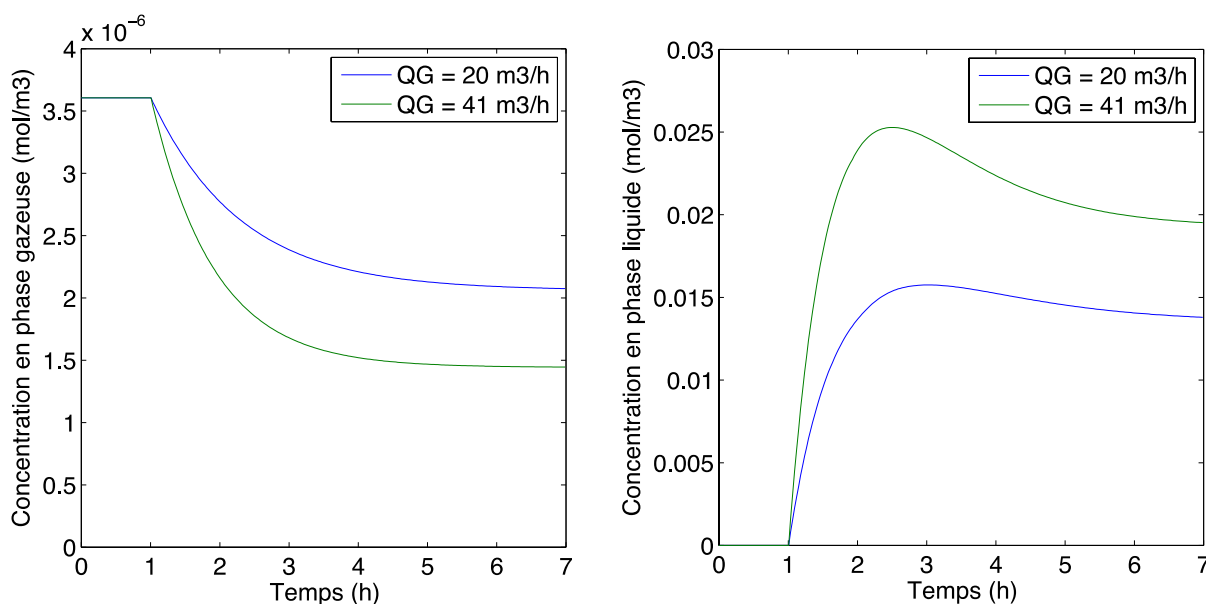


Figure 6.22. Concentration en formaldéhyde dans l'air de la pièce et dans la phase liquide du pilote ($Q_V = 20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $Q_G = 20$ ou $41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, absorption et irradiation à 1 h).

6.3.1.2. Réacteur photocatalytique de géométrie annulaire

Afin d'optimiser l'irradiation, on considère un lit fixe de forme annulaire au centre duquel est placée une lampe de diamètre 2,8 cm identique à celles utilisées pour le réacteur précédent (cf. figure 6.23). Le réacteur annulaire possède un diamètre intérieur de 4 cm et un diamètre extérieur de 6 cm. Il possède ainsi une section égale au réacteur circulaire présenté dans le tableau 6.2.

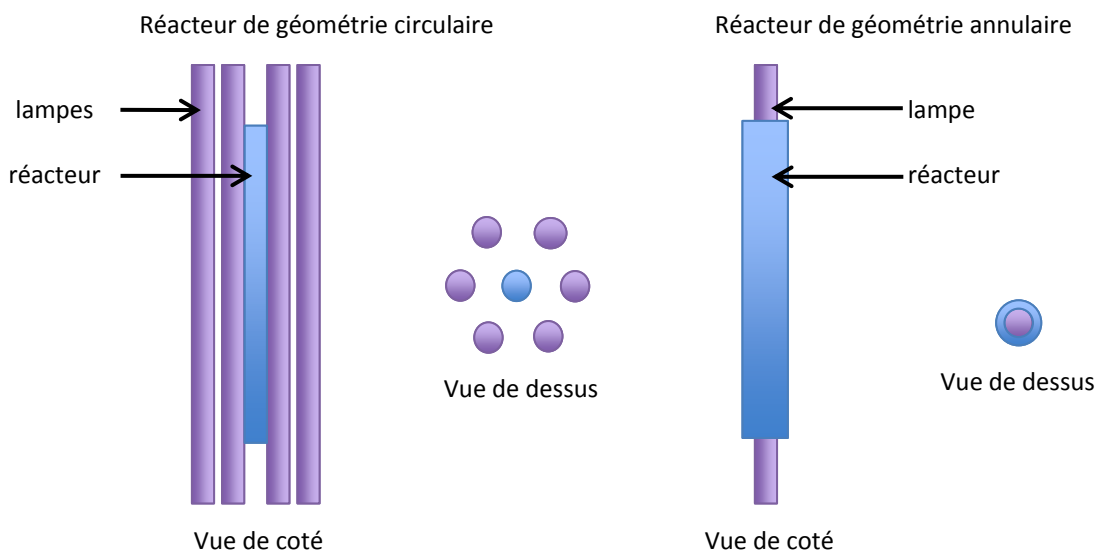


Figure 6.23. Schéma des réacteurs à géométrie circulaire et annulaire.

L'efficacité du réacteur circulaire de 0,83 m est comparée à trois réacteurs annulaires de 0,42 m, 0,63 m et 0,84 m. Les paramètres utilisés dans les programmes « Pièce » et « Pilote » sont donnés dans le tableau 6.3.

Données d'entrée du programme « Pièce »		Données d'entrée du programme « Pilote »	
Surface, S	15 m^2	Débit phase gazeuse, Q_G	$41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$
Volume, V	45 m^3	Débit phase liquide, Q_L	$1,13 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$
Efficacité pilote, E_G	0,75	Volume de liquide, V_L	8 L
Débit de ventilation, Q_V	$20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$	Lit fixe : Lot	B
Source de formaldéhyde, F_e	$146 \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ $1,35 \cdot 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	Hauteur	0,40 – 0,60 – 0,80 m
Concentration initiale	$54 \mu\text{g m}^{-3}$ $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$	Diamètres	4 et 6 cm
		Irradiation	100 %

Tableau 6.3. Principaux paramètres des programmes « Pièce » et « Pilote » pour un réacteur annulaire.

L'évolution de la concentration en formaldéhyde dans l'air de la pièce est identique pour tous les réacteurs (cf. figure 6.24). L'abattement par rapport à une situation sans épurateur continu est de 60 % en régime continu. En phase liquide, des évolutions de la concentration en formaldéhyde comparables sont obtenues pour le réacteur circulaire de 0,83 m et le réacteur annulaire de 0,60 m.

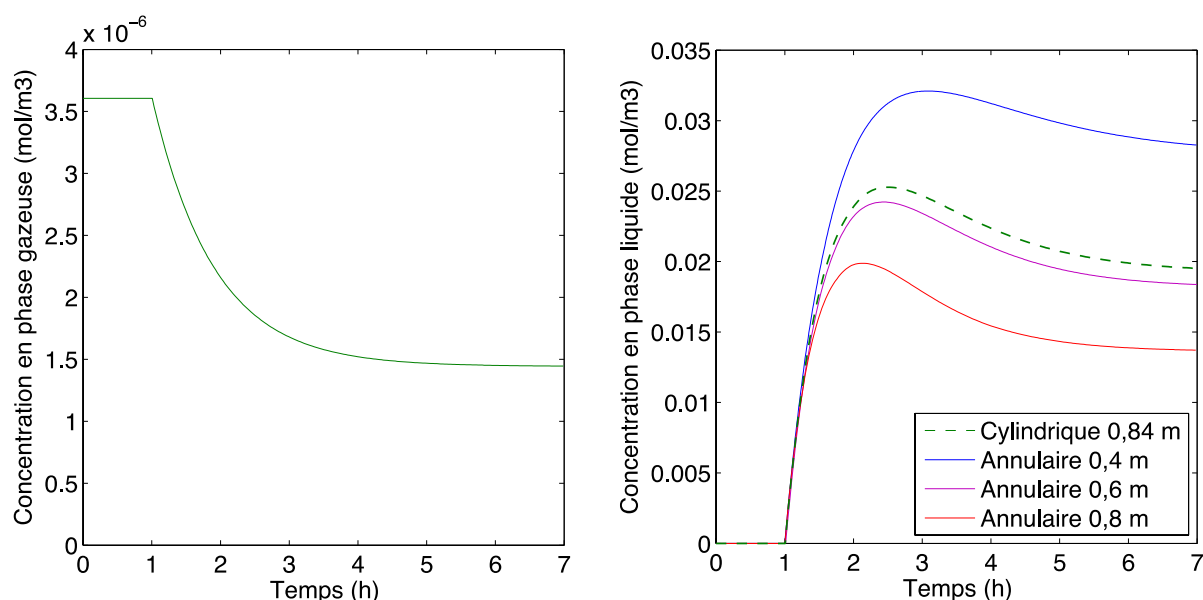


Figure 6.24. Concentration en formaldéhyde dans l'air de la pièce et dans la phase liquide du pilote ($Q_V = 20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, $Q_G = 41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, absorption et irradiation à 1 h).

La configuration annulaire permet de réduire de 25 % le volume de garnissage mis en œuvre et de diviser par six la consommation électrique liée aux lampes tout en conservant une efficacité comparable. Lorsque la lampe est placée au centre du lit de garnissage, l'utilisation des photons est optimisée. L'intégralité du garnissage est irradiée avec une irradiance comprise entre 16 W m^{-2} à l'extérieur et 60 W m^{-2} à l'intérieur de l'espace annulaire (cf. figure 6.25).

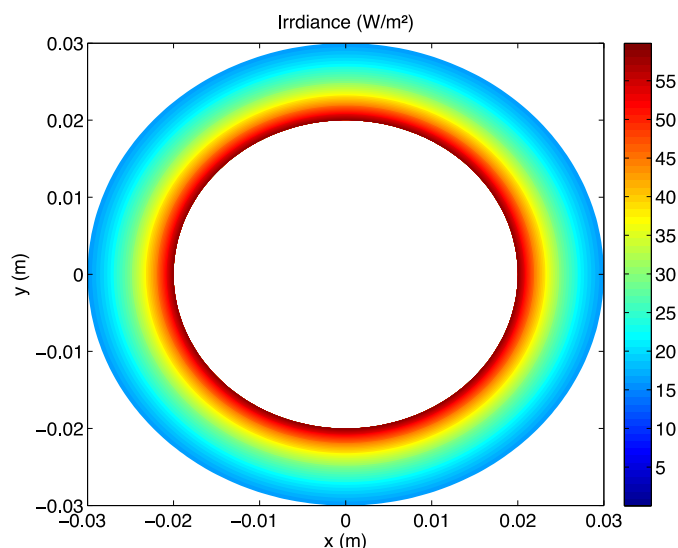


Figure 6.25. Répartition lumineuse dans le réacteur annulaire.

Les lampes à UV-A généralement disponibles ont une longueur de 0,6 m (Philips TL-D 18W BLB) ou 1,2 m (Philips TL-D 36 W BLB). Cette contrainte technique impose une longueur d'environ 0,6 m pour le réacteur photocatalytique. Le réacteur photocatalytique annulaire de 0,6 m dégrade efficacement le formaldéhyde absorbé et permet de maintenir une concentration constante dans la phase liquide. On va chercher désormais à dimensionner un absorbeur dont la géométrie est compatible avec ce réacteur annulaire optimisé.

6.3.2. Dimensionnement de l'absorbeur

Dans la section précédente, un réacteur photocatalytique capable de compenser le flux de formaldéhyde émis par une source située dans une pièce « type » a été optimisé. Pour ces calculs, l'efficacité de l'absorbeur a été fixée à 75% pour des débits de gaz et de liquide respectivement de $1,13 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (soit $41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) et $8,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (soit $0,48 \text{ L min}^{-1}$). Les étapes du dimensionnement d'un absorbeur fonctionnant à contre-courant en suivant le raisonnement présenté en annexe D sont présentées ici.

Conditions en entrée et en sortie dans chacune des phases

Le réacteur photocatalytique choisi pour le calcul est le réacteur annulaire de 0,6 m dont les résultats sont présentés sur la figure 6.24. En régime permanent, les conditions sont :

- Phase gaz en entrée : $C_{GE} = 1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$ d'où $y_E = 3,5 \cdot 10^{-8}$.
- Phase gaz en sortie : $C_{GS} = 0,75 C_{GE} = 0,36 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-3}$ d'où $y_S = 0,89 \cdot 10^{-8}$.
- Phase liquide en entrée : $C_{LE} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$ d'où $x_E = 3,2 \cdot 10^{-7}$.
- Débit molaire de la phase gazeuse : $G = 0,46 \text{ mol s}^{-1}$.
- Débit molaire de la phase liquide : $L = 0,44 \text{ mol s}^{-1}$.

Débit minimum de liquide

Le débit minimum de liquide pour que l'équilibre entre les phases soit atteint en bas de colonne est calculé avec la formule E D.3. Il est égal à $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}$. Le débit de liquide utilisé vérifie bien $L/L_{min} > 1,2$.

Section de l'absorbeur

La section de l'absorbeur est calculée de manière à se situer à 70 % de l'engorgement. Étant donné la géométrie annulaire du réacteur photocatalytique, on considère un absorbeur avec également une section annulaire. La paroi interne de l'absorbeur correspond alors à la limite externe du réacteur photocatalytique (cf. figure 6.26).

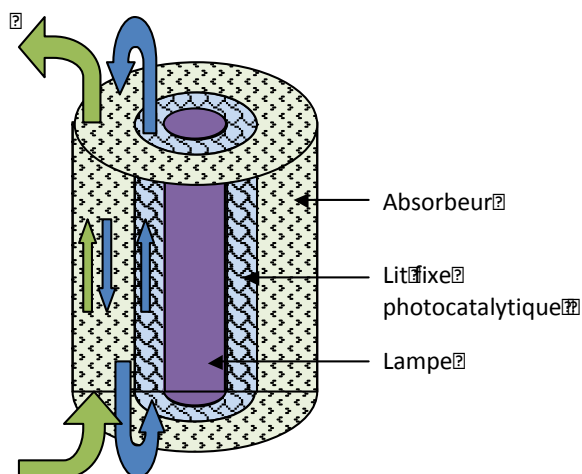


Figure 6.26. Schéma d'un épurateur avec réacteur photocatalytique et absorbeur de type annulaire.

Les coefficients X et Y valent respectivement $2,0 \cdot 10^{-2}$ et $0,22$ pour les débits choisis. Si l'on conserve le garnissage utilisé dans l'absorbeur expérimental (anneaux Raschig 6 mm, $F = 1875 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$). Le diagramme de Lobo (équation E D.4) conduit à une vitesse d'engorgement de $0,99 \text{ m s}^{-1}$. La vitesse de la phase gazeuse à 70 % de l'engorgement est $0,69 \text{ m s}^{-1}$. Avec un débit de gaz de $41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, on en déduit que la section de l'absorbeur est de $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$. Pour un diamètre interne de l'absorbeur de 6 cm, le diamètre externe vaut 16 cm. L'espace annulaire de l'absorbeur est alors d'environ 50 mm pour une taille caractéristique de garnissage de 6 mm, ce qui est légèrement trop faible pour éviter des passages préférentiels.

Le diamètre extérieur est augmenté à $1,8 \cdot 10^{-1} \text{ m}$ afin d'avoir un rapport de 10 entre l'épaisseur de l'espace annulaire et la dimension du garnissage. La vitesse du gaz dans l'absorbeur est de $0,50 \text{ m s}^{-1}$ dans ces conditions.

Test du taux de mouillage

Avec un débit liquide de $0,48 \text{ L min}^{-1}$, le test du taux mouillage (cf. équation E D.14) montre que ce débit est insuffisant pour mouiller correctement le garnissage. En utilisant la corrélation de Weisman et Bonilla (1950) qui a été utilisée à la section 6.1.4, la surface mouillée est estimée à 43 % de la surface totale du garnissage.

Hauteur de garnissage

La hauteur de garnissage est obtenue en multipliant la hauteur d'unité de transfert, HUT_{OG} , et le nombre d'unité de transfert, NUT_{OG} (cf. annexe D). Dans l'annexe D, trois modèles d'écoulement des phases sont présentés. Ils permettent de calculer le paramètre NUT_{OG} . Il est compris entre 1,4 et 3,1 pour les conditions expérimentales. La hauteur d'unité de transfert est fonction du coefficient de transfert local, k_G , qui est fonction des conditions d'écoulement. Les expressions présentées dans le

tableau D.3 estiment le coefficient à une valeur comprise entre $1,1 \cdot 10^{-2}$ et $6,3 \cdot 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$. Selon le modèle d'écoulement et la méthode de calcul du coefficient de transfert, la hauteur de garnissage est comprise entre 0,1 et 0,5 m.

Perte de charge

La perte de charge linéaire est estimée à partir de la formule de Prah (1969) (équations E D.9). Elle est de 114 Pa m^{-1} soit pour une hauteur de 0,6 m, une perte de charge de 68 Pa. La perte de charge dans l'absorbeur conditionne le choix d'un ventilateur plus ou moins puissant. Il est donc important de veiller à maintenir une perte de charge faible afin de pouvoir choisir une ventilation qui soit silencieuse tout en assurant le débit nécessaire.

6.3.3. Épurateur pour un cas réel

Les programmes informatiques « pièce » et « pilote » ont permis de déterminer les paramètres nécessaires d'un épurateur capable de traiter l'air d'une pièce « type » de 15 m^2 dans laquelle est disposée une source de formaldéhyde. Le réacteur photocatalytique optimisé a une géométrie annulaire, afin de capter le maximum de lumière émis par la lampe placée au centre, et un volume de 1 L environ. Les calculs précédents (§ 6.3.2) ont montré qu'il est possible de dimensionner un absorbeur de type colonne à garnissage remplie d'anneaux Raschig en verre de 6 mm tout en respectant les contraintes fixées ($E_G = 75 \%$, $Q_G = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $Q_L = 8,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). L'absorption peut être réalisée dans un volume acceptable pour un appareil destiné à être placé dans un espace intérieur. Les caractéristiques techniques de l'épurateur optimisé sont présentées dans le tableau 6.4. Un design possible de l'épurateur optimisé est présenté figure 6.27. Le dispositif représenté possède une hauteur totale de 88 cm et un diamètre maximum de 16 cm.

Surface traitée		15 m^2
Efficacité		75 %
Débit d'épuration		$41 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$
Débit d'eau		$0,48 \text{ L min}^{-1}$
Lit photocatalytique :	Volume	0,94 L
	Hauteur	0,6 m
	Diamètre interne	4 cm
	Diamètre externe	6 cm
	Lampe	1 Philips TL-D 18 W BLB
Absorbeur :	Volume de l'absorbeur	10,4 L
	Hauteur	0,6 m
	Diamètre interne	6 cm
	Diamètre externe	16 cm

Tableau 6.4. Caractéristiques techniques de l'épurateur optimisé.

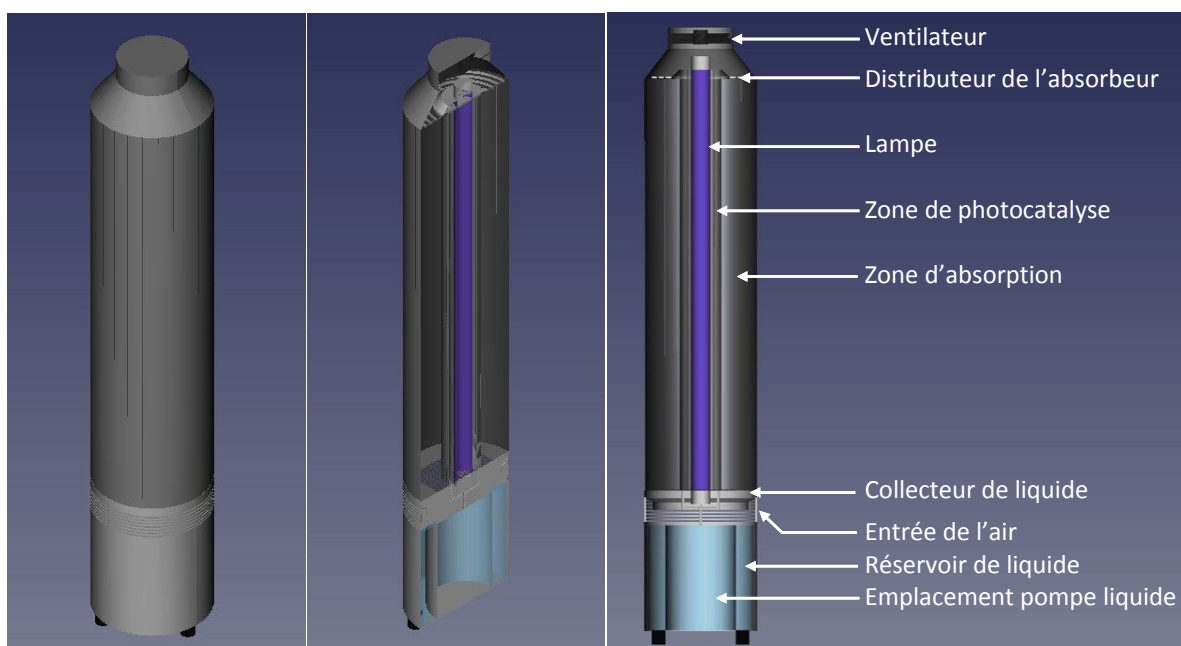


Figure 6.27. Design possible de l'épurateur avec un réacteur photocatalytique et un absorbeur de type annulaire (caractéristiques cf. tableau 6.4).

Le système présenté ci-dessus a été dimensionné pour compenser un débit d'émission de formaldéhyde élevé (de l'ordre de $150 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$) et constant. Dans des conditions normales d'utilisation et avec un fonctionnement continu, il doit permettre de maintenir une concentration en formaldéhyde basse dans la pièce. Dans l'absorbeur, l'air se charge en eau. Selon les conditions d'utilisation, l'humidité de l'air ambiant risque d'être modifiée. Par conséquent, il sera probablement nécessaire de placer dans le système un dispositif permettant de sécher en partie l'air sortant afin de maintenir une humidité relative entre 40 et 60 % (valeurs recommandées par l'OQAI).

L'absorbeur pourrait être optimisé, en termes d'encombrement, de taux de mouillage et de perte de charges, en choisissant un autre type de garnissage en vrac, un garnissage ordonné ou structuré. Cependant, le tableau 1.11 présentant les ordres de grandeurs des coefficients de transfert côté gaz pour les différents types de contacteurs ne met pas en évidence de prédominance d'une technologie. Les principaux éléments à prendre en compte pour le choix d'un type de contacteur sont un volume réduit et une perte de charge faible pour être compatibles avec une ventilation silencieuse.

Conclusion

L'absorption en continu du formaldéhyde a été réalisée dans une colonne garnie d'anneaux Raschig. Malgré une surface mouillée environ égale à 30 % de la surface totale, l'absorbeur a une efficacité d'au moins 60 %. Des écarts ont été observés entre les coefficients de transfert déterminés expérimentalement et calculés par les corrélations de la littérature. Ces écarts peuvent s'expliquer par des conditions expérimentales (débits de liquide et de gaz, diamètre de garnissage, coefficient de partage) rarement étudiées.

Le pilote de laboratoire couplant absorption et photocatalyse a été testé pour différentes conditions d'irradiation, de concentration en entrée, d'imprégnation, etc. Selon ces conditions, la dégradation photocatalytique est suffisamment rapide pour compenser le flux absorbé et stabiliser la concentration en formaldéhyde dans la phase liquide. Les résultats expérimentaux ont été comparés à ceux prédits par le modèle mathématique « Pilote ». Ce modèle permet de prédire de manière robuste la concentration en phase liquide dans le système.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre s'est intéressée à l'étude de la faisabilité pour un bureau « type » ventilé, dans lequel est disposée une source de formaldéhyde. Un programme « Pièce » faisant appel au programme « Pilote » a été construit afin de prédire la concentration dans la pièce à chaque instant. Le réacteur photocatalytique permettant de compenser le flux absorbé possède un volume de garnissage de 1 L et nécessite une seule lampe UV-A. En utilisant la même technologie d'absorbeur que pour le pilote de laboratoire, le volume de la colonne serait d'environ 10 L. Cette étude montre que l'absorption et la photocatalyse du formaldéhyde en continu peuvent être menées dans un dispositif ayant un encombrement réduit. Elle laisse penser qu'il est possible de concevoir un épurateur efficace, compact, silencieux avec un design qui se doit d'être attractif.

Conclusions et perspectives

Dans le secteur tertiaire, près de 10 millions de salariés travaillent en France dans un bureau. Les campagnes de mesure réalisées dans les immeubles de bureaux révèlent régulièrement des concentrations en formaldéhyde supérieures aux valeurs recommandées par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur. La présence de ce composé cancérigène dans l'air intérieur s'explique par l'utilisation abondante du formaldéhyde dans les matériaux d'ameublement et de décoration. Dans la situation énergétique actuelle, ce problème est accentué par un renforcement de l'isolation des bâtiments et un taux de renouvellement d'air de plus en plus maîtrisé. Ainsi, le cas de la pollution au formaldéhyde dans le secteur tertiaire, sert de cadre à cette étude de faisabilité. L'objectif de ces travaux est de concevoir un procédé d'épuration, propre, sûr et capable d'éliminer les traces de formaldéhyde de l'air intérieur, tout en respectant les contraintes du secteur tertiaire liées, par exemple, aux bruits ou au confort thermique.

Il existe sur le marché toute une gamme d'appareils destinés à améliorer la qualité de l'air intérieur. Ces dispositifs d'épuration autonomes présentent l'avantage de s'adapter à la plupart des locaux qu'ils soient ou non ventilés. La première étape de ce travail a donc consisté à utiliser la simulation numérique des écoulements d'air dans un bureau « modèle » pour évaluer l'efficacité *a priori* d'un épurateur autonome. Cette étude a permis de déterminer l'impact d'un dispositif d'assainissement en termes de concentration en fonction des paramètres d'aération de la pièce (taux de renouvellement d'air, débit source de polluant), des caractéristiques du réacteur (géométrie, dimensions, débit d'alimentation, efficacité) et de sa position dans la pièce. Ces simulations ont montré qu'un épurateur autonome est une solution pertinente pour traiter l'air intérieur. Cette approche numérique a également fourni des éléments nécessaires au dimensionnement d'un épurateur, et cela indépendamment de la technologie mise en œuvre.

Les épurateurs autonomes aujourd'hui disponibles traitent directement l'air ambiant par des technologies impliquant des réactions souvent non-totales ou dont l'achèvement n'est pas maîtrisé. En conséquence, des sous-produits de dégradation, parfois plus toxiques que le polluant de départ, peuvent être identifiés dans l'air intérieur. Afin de proposer un système en accord avec les fondamentaux du développement durable, la technologie choisie doit notamment permettre, à la fois, le piégeage et la dégradation des polluants majeurs et mineurs. Après une évaluation des différentes technologies possibles, l'absorption couplée à la photocatalyse en phase liquide a semblé être la solution la plus satisfaisante pour atteindre cet objectif.

La photocatalyse est une technique d'oxydation qui a montré son efficacité sur un large panel de polluants. Cependant, il s'agit d'un processus non sélectif et susceptible, dans certaines conditions, de générer des sous-produits lors de la dégradation de molécules complexes. De plus, de nombreuses zones d'ombre subsistent quant au mécanisme scientifique détaillé de la photocatalyse. Étant donné la complexité du phénomène photocatalytique, la dégradation a été étudiée, dans ce document, de manière découplée de l'étape d'absorption. La dégradation photocatalytique du formaldéhyde a été menée en phase liquide par une suspension de particules de dioxyde de titane excitées par de la lumière. La photocatalyse se révèle particulièrement efficace pour dégrader le formaldéhyde en phase liquide. Après l'étude de l'influence des principaux paramètres opératoires sur la vitesse de dégradation, un modèle cinétique a été déterminé. En plus du formaldéhyde, polluant cible de cette étude, le toluène, également présent dans l'air intérieur, a été choisi comme polluant complémentaire pour déterminer les limites du procédé d'épuration retenu. Les essais réalisés montrent clairement un effet de la photocatalyse sur le toluène, bien que plus lent que sur le

formaldéhyde. Le concept d'un épurateur utilisant une phase liquide siège de la photocatalyse en circuit fermé prend alors tout son sens car il permet de traiter simultanément le formaldéhyde et les autres polluants sur des bases temporelles indépendantes.

Pour pallier l'émission de particules de TiO_2 , il a été choisi de fixer le catalyseur sur un garnissage constitué d'anneaux de Raschig en verre. L'efficacité du garnissage a été testée dans un réacteur à lit fixe sur lequel circule en circuit fermé une solution contenant du formaldéhyde. Afin de déterminer la cinétique de photocatalyse du formaldéhyde par ce garnissage, il a été nécessaire de caractériser d'un point de vue hydrodynamique le réacteur. Le modèle construit, qui tient compte de l'hydrodynamique, du transfert de matière et de la réaction en surface du catalyseur, est capable de prédire l'évolution de la concentration en fonction du temps pour différentes conditions d'irradiation et de débit, et permet ainsi de dimensionner un réacteur photocatalytique à lit fixe. Ce réacteur photocatalytique à lit fixe a ensuite été couplé à une colonne d'absorption afin de constituer un épurateur pilote de laboratoire capable de dégrader un flux continu de formaldéhyde. Selon les conditions expérimentales, la dégradation photocatalytique est suffisamment rapide pour compenser le flux absorbé et stabiliser la concentration en formaldéhyde dans la phase liquide. La dernière étape de ces travaux a consisté à examiner la faisabilité d'un épurateur fonctionnant de manière analogue au pilote de laboratoire pour l'épuration de l'air en situation réelle. L'épurateur, dimensionné à partir du modèle développé, se révèle avoir un encombrement réduit, compatible avec son utilisation dans un bureau. Un appareil efficace, compact, silencieux et au design attractif constitue un avantage pour que cette solution d'épuration de l'air soit acceptée et adoptée par les utilisateurs.

Le dispositif d'épuration proposé est particulièrement adapté pour traiter les composés ayant une affinité élevée avec l'eau tels que les aldéhydes, les alcools, les cétones, les acides ou les bases. Les polluants émis de manière continue et en faibles quantités par les matériaux de construction et d'ameublement font souvent partie de ces familles de produits chimiques. Ainsi, l'absorption associée à la photocatalyse devrait permettre de dégrader, sans émission de sous-produits dans l'air ambiant, une large gamme de polluant sur des échelles de temps plus ou moins longues selon la complexité des molécules. Le procédé conçu lors de ces travaux n'aura en revanche que peu d'influence sur la concentration dans l'air en composés peu solubles dans l'eau. Parmi ces derniers, le benzène et le toluène sont présents dans l'air intérieur, en particulier, en raison de leurs usages dans les carburants. La solution technologique proposée a été conçue de manière à éviter de transférer le risque d'une population vers une autre, à limiter les sous-produits et les déchets et à consommer peu d'énergie. Avant de considérer ce procédé comme propre et sûr, des points sont encore à étudier tels que l'empoussièrement du système, le vieillissement du catalyseur ou son détachement.

Enfin, il faut alors garder à l'esprit que la principale solution pour améliorer la qualité de l'air intérieur consiste à limiter les sources de polluants. Pour les sources intérieures, cela consistera à la conception et l'utilisation de matériaux de construction et d'ameublement moins émissifs. L'amélioration de l'air intérieur passera également par une amélioration de la qualité de l'air extérieur en développant par exemple de nouveaux modes de déplacements moins polluants que ce soit en termes de composés gazeux ou de particules.

Références bibliographiques

Afsset (2007), « Valeurs guides de qualité d'air intérieur: Le formaldéhyde », Maisons-Alfort, France, Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail.

Afsset (2009), « Risques sanitaires liés à la présence de formaldéhyde. Etude de filières, Risques professionnels, Relation entre composition et émission », Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, Maisons-Alfort, France.

Albery W.J. et Bartlett P.N. (1984), « The transport and kinetics of photogenerated carriers in colloidal semiconductor electrode particles », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 131, n°2, pp. 315.

Alméras C. (2010), « Hiérarchisation sanitaire des polluants de l'environnement intérieur : mise à jour pour le cas des logements et extrapolation à d'autres environnements intérieurs », Observatoire de la qualité de l'air intérieur.

André J.-C. et D'allest J.F. (1987), « Industrial photochemistry VIII: Light repartition in heterogeneous cylindrical photoreactors », *Journal of photochemistry*, vol. 36, n°2, pp. 221-234.

André J.-C., Roger M., Said A. et Villermaux J. (1987), « Photochimie industrielle. X: Répartition de la lumière dans un milieu absorbant et diffusant à l'intérieur d'un réacteur plan semi-infini », *Entropie*, vol. 23, n°137-138, pp. 87-92.

ANSES, « Etude exploratoire du coût socio-économique des polluants de l'air intérieur », 2014, Maisons-Alfort, France, ANSES - OQAI - CSTB.

Ao C.H., Lee S.C., Yu J.Z. et Xu J.H. (2004), « Photodegradation of formaldehyde by photocatalyst TiO₂ : effects on the presences of NO, SO₂ and VOCs », *Applied catalysis B: environmental*, vol. 54, n°1, pp. 41-50.

Araújo M., Lasorne B., Magalhaes A.L., Bearpark M.J. et Robb M.A. (2010), « Controlling product selection in the photodissociation of formaldehyde: direct quantum dynamics from the S₁ barrier », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 114, n°45, pp. 12016-12020.

Augugliaro V., Coluccia S., Loddo V., Marchese L., Martra G., Palmisano L. et Schiavello M. (1999), « Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO₂ catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 20, n°1, pp. 15-27.

Baldwin R.R., Fuller A.R., Longthorn D. et Walker R.W. (1974), « Oxidation of formaldehyde in KCl-coated vessels », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 70, pp. 1257.

Ballari M., Brandi R., Alfano O. et Cassano A. (2008), « Mass transfer limitations in photocatalytic reactors employing titanium dioxide suspensions: I. Concentration profiles in the bulk », *Chemical Engineering Journal*, vol. 136, n°1, pp. 50-65.

Baltaretu C.O., Lichtman E.I., Hadler A.B. et Elrod M.J. (2008), « Primary atmospheric oxidation mechanism for toluene », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 113, n°1, pp. 221-230.

Belfiore L.A., Way J.J. et Zhang L. (2003), *Transport phenomena for chemical reactor design*, Wiley Online Library.

Bender H.L., Farnham A.G., Guyer J.W., Apel F.N. et Gibb T.B. (1952), « Purified chemicals and resins from Phenol and Formaldehyde », *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 44, n°7, pp. 1619-1623.

Betterton E.A. et Hoffmann M.R. (1988), « Henry's law constants of some environmentally important aldehydes », *Environmental Science & Technology*, vol. 22, n°12, pp. 1415-1418.

Beukes J.A., D'Anna B., Bakken V. et Nielsen C.J. (2000), « Experimental and theoretical study of the F, Cl and Br reactions with formaldehyde and acetaldehyde », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, n°18, pp. 4049-4060.

Billet R. (1990), « Contribution to design and scale-up of packed columns », *Fett*, vol. 92, n°9, pp. 361-370.

Boehm H.P. et Herrmann M. (1967), « Über die Chemie der Oberfläche des Titandioxids. I. Bestimmung des aktiven Wasserstoffs, thermische Entwässerung und Rehydroxylierung », *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 352, n°3-4, pp. 156-167.

Bonnard N., Brondeau M.-T., Falcy M., Jargot D., Lafon D., Rocca B. La et Schneider O. (2012), « Toluène. Fiche toxicologique n° 74 ».

Bonnard N., Falcy M., Pasquier E. et Protois J.C. (2008), « Aldéhyde formique et solutions aqueuses. Fiche Toxicologique n°7 ».

Boonamnuayvitaya V., Sae-ung S. et Tanthapanichakoon W. (2005), « Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde », *Separation and Purification Technology*, vol. 42, n°2, pp. 159-168.

Bravo J.L. et Fair J.R. (1982), « Generalized correlation for mass transfer in packed distillation columns », *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, vol. 21, n°1, pp. 162-170.

Bricker C.E. et Vail W.A. (1950), « Microdetermination of Formaldehyde with Chromotropic Acid », *Analytical Chemistry*, vol. 22, n°5, pp. 720-722.

Brunauer S., Emmett P.H. et Teller E. (1938), « Adsorption of gases in multimolecular layers », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, n°2, pp. 309-319.

Cabrera M.I., Alfano O.M. et Cassano A.E. (1996), « Absorption and scattering coefficients

of titanium dioxide particulate suspensions in water », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, n°51, pp. 20043-20050.

Chang M.B. et Lee C.C. (1995), « Destruction of formaldehyde with dielectric barrier discharge plasmas », *Environmental science & technology*, vol. 29, n°1, pp. 181-186.

Chen D. et Ray A.K. (1998), « Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO₂ suspension », *Water Research*, vol. 32, n°11, pp. 3223-3234.

Chen H.L., Lee H.M., Chen S.H., Chang M.B., Yu S.J. et Li S.N. (2009), « Removal of volatile organic compounds by single-stage and two-stage plasma catalysis systems: A review of the performance enhancement mechanisms, current status, and suitable applications », *Environmental Science & Technology*, vol. 43, n°7, pp. 2216-2227.

Chen Q. et Xu W. (1998), « A zero-equation turbulence model for indoor airflow simulation », *Energy and Buildings*, vol. 28, n°2, pp. 137-144.

Chen Y. et Dionysiou D.D. (2006), « Correlation of structural properties and film thickness to photocatalytic activity of thick TiO₂ films coated on stainless steel », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 69, n°1-2, pp. 24-33.

Chinake C.R., Olojo O. et Simoyi R.H. (1998), « Oxidation of formaldehyde by chlorite in basic and slightly acidic media », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, n°3, pp. 606-611.

Ching W.H., Leung M. et Leung D.Y.C. (2004), « Solar photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde by sol-gel TiO₂ thin film for enhancement of indoor air quality », *Solar Energy*, vol. 77, n°2, pp. 129-135.

Clark J.H., Moore C.B. et Nogar N.S. (1978), « The photochemistry of formaldehyde: Absolute quantum yields, radical reactions, and NO reactions », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 68, n°3, pp. 1264-1271.

Cochet C., Riberon J. et Kirchner S. (1995), « Reported symptoms, ventilation performance and building characteristics in six French office buildings », *Healthy Buildings 95*, pp. 1359-1364.

Cogliano V.J., Grosse Y., Baan R.A., Straif K., Secretan M.B. et El Ghissassi F. (2005), « Meeting report: summary of IARC monographs on formaldehyde, 2-butoxyethanol, and 1-tert-butoxy-2-propanol », *Environmental health perspectives*, vol. 113, n°9, pp. 1205.

Culbertson C.T., Jacobson S.C. et Michael Ramsey J. (2002), « Diffusion coefficient measurements in microfluidic devices », *Talanta*, vol. 56, n°2, pp. 365-373.

Danckwerts P.V. (1951), « Significance of liquid-film coefficients in gas absorption », *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 43, n°6, pp. 1460-1467.

Debono O., Thevenet F., Gravejat P., Hequet V., Raillard C., Lecoq L. et Locoge N. (2011), « Toluene photocatalytic oxidation at ppbv levels: Kinetic investigation and carbon balance determination », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 106, n°3-4, pp. 600-608.

Deskins N.A. et Dupuis M. (2007), « Electron transport via polaron hopping in bulk TiO₂: A density functional theory characterization », *Physical Review B*, vol. 75, n°19, pp. 195-212.

Deskins N.A. et Dupuis M. (2009), « Intrinsic hole migration rates in TiO₂ from density functional theory », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n°1, pp. 346-358.

Destailats H., Sleiman M., Sullivan D.P., Jacquiod C., Sablayrolles J. et Molins L. (2012), « Key parameters influencing the performance of photocatalytic oxidation (PCO) air purification under realistic indoor conditions », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 128, pp. 159-170.

Dijkstra M.F.J., Buwalda H., Jong A.W.F. de, Michorius A., Winkelman J.G.M. et Beenackers A.A.C.M. (2001), « Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification », *Chemical Engineering Science*, vol. 56, n°2, pp. 547-555.

Dijkstra M.F.J., Koerts E.C.B., Beenackers A.A.C.M. et Wesselingh J.A. (2003), « Performance of immobilized photocatalytic reactors in continuous mode », *AIChE Journal*, vol. 49, n°3, pp. 734-744.

Dijkstra M.F.J., Michorius A., Buwalda H., Panneman H.J., Winkelman J.G.M. et Beenackers A. (2001), « Comparison of the efficiency of immobilized and suspended systems in photocatalytic degradation », *Catalysis today*, vol. 66, n°2-4, pp. 487-494.

Ellacott M.V. et Reed S. (1999), « Development of Robust Indoor Air Quality Models for the Estimation of Volatile Organic Compound Concentrations in Buildings », *Indoor and Built Environment*, vol. 8, n°6, pp. 345-360.

Emeline A.V., Ryabchuk V.K. et Serpone N. (2005), « Dogmas and misconceptions in heterogeneous photocatalysis. Some enlightened reflections », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n°39, pp. 18515-18521.

Emeline A.V., Ryabchuk V. et Serpone N. (2000), « Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions: prospect of distinguishing between two kinetic models », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 133, n°1, pp. 89-97.

Emeline A.V., Salinaro A. et Serpone N. (2000), « Spectral dependence and wavelength selectivity in heterogeneous photocatalysis. I. Experimental evidence from the photocatalyzed transformation of phenols », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, n°47, pp. 11202-11210.

Emmerich S.J. et McGrattan K.B. (1998), « Application of a large eddy simulation model to

study room airflow », *Transactions-American Society of Heating Refrigerating and Air Conditioning Engineers*, vol. 104, pp. 1128-1140.

Farhataziz A.B. (1977), « Ross, Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solution. III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions », *Std. Ref. Data Ser., US Natl. Bur. Stand*, vol. 59, pp. 1-113.

Faure M. (2010), *Purification de l'air ambiant par l'action bactéricide de la photocatalyse*, Thèse de doctorat, Nancy, INPL.

Fernández J., Kiwi J., Baeza J., Freer J., Lizama C. et Mansilla H.D. (2004), « Orange II photocatalysis on immobilised TiO₂: Effect of the pH and H₂O₂ », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 48, n°3, pp. 205-211.

Fernandez-Nieves A., Nieves F. de las et Richter C. (1998), « Point of zero charge estimation for a TiO₂/water interface », *Trends in Colloid and Interface Science XII*, pp. 21-24.

Friedmann D., Mendive C. et Bahnemann D. (2010), « TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 99, n°3, pp. 398-406.

Fu P., Zhang P. et Li J. (2011), « Photocatalytic degradation of low concentration formaldehyde and simultaneous elimination of ozone by-product using palladium modified TiO₂ films under UV254 + 185nm irradiation », *Applied Catalysis B: Environmental*.

Fujihira M., Satoh Y. et Osa T. (1981), « Heterogeneous photocatalytic oxidation of aromatic compounds on TiO₂ », *Nature*, vol. 293, pp.206-208.

Fujishima A., Zhang X. et Tryk D.A. (2008), « TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena », *Surface Science Reports*, vol. 63, n°12, pp. 515-582.

Fuller E.N., Ensley K. et Giddings J.C. (1969), « Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 73, n°11, pp. 3679-3685.

Gear C. et Petzold L. (1984), « ODE methods for the solution of differential/algebraic systems », *SIAM Journal on Numerical Analysis*, vol. 21, n°4, pp. 716-728.

Gérardin F., Cloteaux A., Guillemot M., Faure M. et André J.-C. (2013), « Photocatalytic Conversion of Gaseous Nitrogen Trichloride into Available Chlorine-Experimental and Modeling Study », *Environmental Science & Technology*, vol. 47, n°9, pp. 4628-4635.

Ginestet A., Ribot B., Henninot M. et Pugnet D. (2003), « Indoor air quality in two different office buildings - Part 2: Indoor and outdoor airborne particulate levels and air filtration », *Healthy buildings 2003*, vol. 2, pp. 104-110.

Goldman F. et Yagoda H. (1943), « Collection and estimation of traces of formaldehyde in air », *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, vol. 15, n°6, pp. 377-378.

Grela M.A. et Colussi A.J. (1999), « Photon Energy and Photon Intermittence Effects on the Quantum Efficiency of Photoinduced Oxidations in Crystalline and Metastable TiO₂ Colloidal Nanoparticles », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, n°14, pp. 2614-2619.

GSI Environmental (2010), « Formaldehyde Chemical Properties », *GSI Environmental*.

Guggemos F. et Vidalenc J. (2013), « Une photographie du marché du travail en 2012 », INSEE Première n°1466, INSEE.

Guignon N. et Sandret N. (2005), « Sumer 2003: les expositions aux produits cancérigènes, mutagènes et reprotoxiques », *Documents pour le médecin du travail*, vol. 104, pp. 471-483.

Guo T., Bai Z., Wu C. et Zhu T. (2008), « Influence of relative humidity on the photocatalytic oxidation (PCO) of toluene by TiO₂ loaded on activated carbon fibers: PCO rate and intermediates accumulation », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 79, n°2, pp. 171-178.

Hagfeldt A. et Graetzel M. (1995), « Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems », *Chemical Reviews*, vol. 95, n°1, pp. 49-68.

Hanst P.L. et Gay B.W. (1977), « Photochemical reactions among formaldehyde, chlorine, and nitrogen dioxide in air », *Environmental Science & Technology*, vol. 11, n°12, pp. 1105-1109.

Hayashi T., Ishizu Y., Kato S. et Murakami S. (2002), « CFD analysis on characteristics of contaminated indoor air ventilation and its application in the evaluation of the effects of contaminant inhalation by a human occupant », *Building and Environment*, vol. 37, n°3, pp. 219-230.

HCSP (2009), « Valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos : Le formaldéhyde », Haut conseil de la santé publique.

Healy T.V. (1958), « The reaction of nitric acid with formaldehyde and with formic acid and its application to the removal of nitric acid from mixtures », *Journal of Applied Chemistry*, vol. 8, n°9, pp. 553-561.

Henderson M.A. (2011), « A surface science perspective on photocatalysis », *Surface Science Reports*, vol. 66, n°6-7, pp. 185-297.

Hennezel O. d', Pichat P. et Ollis D.F. (1998), « Benzene and toluene gas-phase photocatalytic degradation over H₂O and HCl pretreated TiO₂: by-products and mechanisms », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 118, n°3, pp. 197-204.

Herrmann J.-M. (2001), « Active agents in heterogeneous photocatalysis: atomic oxygen

species vs. OH° radicals: related quantum yields », *Helvetica Chimica Acta*, vol. 84, n°9, pp. 2731-2750.

Higbie R. (1935), *The rate of absorption of a pure gas into still liquid during short periods of exposure*.

Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W. et Bahnemann D.W. (1995), « Environmental applications of semiconductor photocatalysis », *Chemical Reviews*, vol. 95, n°1, pp. 69-96.

Hurum D.C., Agrios A.G., Gray K.A., Rajh T. et Thurnauer M.C. (2003), « Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, n°19, pp. 4545-4549.

IARC (1999), *IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to man*, World Health Organization.

IARC (2006), « IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Volume 88: Formaldehyde, 2-Butoxyethanol and 1-tert-Butoxypropan-2-ol », n°88, Lyon, France, World Health Organization.

Ilgen E., Karfich N., Levsen K., Angerer J., Schneider P., Heinrich J., Wichmann H.-E., Dunemann L. et Begerow J. (2001), « Aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment: Part I. Indoor versus outdoor sources, the influence of traffic », *Atmospheric Environment*, vol. 35, n°7, pp. 1235-1252.

Imoberdorf G.E., Cassano A.E., Irazoqui H.A. et Alfano O.M. (2007), « Optimal design and modeling of annular photocatalytic wall reactors », *Catalysis Today*, vol. 129, n°1, pp. 118-126.

INERIS (2005), « Toluène - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques ».

INSEE (2010), « Définition secteur tertiaire », *Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques*.

Irokawa Y., Morikawa T., Aoki K., Kosaka S., Ohwaki T. et Taga Y. (2006), « Photodegradation of toluene over TiO₂-xNx under visible light irradiation », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, n°9, pp. 1116-1121.

Järnström H., Saarela K., Kalliokoski P. et Pasanen A.-L. (2007), « Reference values for structure emissions measured on site in new residential buildings in Finland », *Atmospheric Environment*, vol. 41, n°11, pp. 2290-2302.

Kauppinen T., Toikkanen J., Pedersen D., Young R., Ahrens W., Boffetta P., Hansen J., Kromhout H., Blasco J.M., Mirabelli D., Orden-Rivera V., Pannett B., Plato N., Savela A., Vincent R. et Kogevinas M. (2000), « Occupational exposure to carcinogens in the European

Union », *Occupational and Environmental Medicine*, vol. 57, n°1, pp. 10-18.

Keller N., Keller V., Garin F. et Ledoux M.J. (2004), « A new TiO₂-β-SiC material for use as photocatalyst », *Materials Letters*, vol. 58, n°6, pp. 970-974.

Kestell A.E. et DeLorey G.T. (2010), *Nanoparticles: Properties, Classification, Characterization, and Fabrication*, Nova Science Publishers, 353 p.

Kim W.J., Terada N., Nomura T., Takahashi R., Lee S.D., Park J.H. et Konno A. (2002), « Effect of formaldehyde on the expression of adhesion molecules in nasal microvascular endothelial cells: the role of formaldehyde in the pathogenesis of sick building syndrome », *Clinical & Experimental Allergy*, vol. 32, n°2, pp. 287-295.

Kim Y.M., Harrad S. et Harrison R.M. (2001), « Concentrations and Sources of VOCs in Urban Domestic and Public Microenvironments », *Environmental Science & Technology*, vol. 35, n°6, pp. 997-1004.

Kirchner S., Arenes J.-F., Cochet C., Derbez M., Duboudin C., Elias P., Gregoire A., Jédor B., Lucas J.-P., Pasquier N. et Ramalho O. (2006), « Campagne nationale logements. Etat de la qualité de l'air dans les logements français », OQAI.

Kittel C., Poumellec M., Megy R. et Dupas C. (1993), *Physique de l'état solide*, Dunod.

Kolev N. (1976), « Operational parameters of randomly packed-columns », *Chemie Ingenieur Technik*, vol. 48, n°12, pp. 1105-1112.

Kormann C., Bahnemann D.W. et Hoffmann M.R. (1988), « Preparation and characterization of quantum-size titanium dioxide », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, n°18, pp. 5196-5201.

Krauskopf K.B. et Rollefson G.K. (1934), « The photochemical reaction between chlorine and formaldehyde. The preparation of formyl chloride », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 56, n°12, pp. 2542-2548.

Krevelen D.W. van, Hoftijzer P.J. et Hooren C.J. van (1947), « Studies of gas absorption: III. Gas phase resistance to gas absorption in scrubbers », *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, vol. 66, n°8, pp. 513-532.

Kurita D., Ohta S., Sugiura K., Ohta H. et Koumoto K. (2006), « Carrier generation and transport properties of heavily Nb-doped anatase TiO₂ epitaxial films at high temperatures », *Journal of applied physics*, vol. 100, n°9, pp. 096105-096105.

Léonard M. et Cavet M. (2013), « Les expositions aux produits chimiques cancérogènes en 2010 - SUMER », *Références en santé au travail*, n°135.

Leva M. (1953), *Tower packings and packed tower design*, United States Stoneware Co.

Lewis W.K. et Whitman W.G. (1924), « Principles of gas absorption. », *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 16, n°12, pp. 1215-1220.

Li J., He H., Hu C. et Zhao J. (2013), « The abatement of major pollutants in air and water by environmental catalysis », *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, vol. 7, n°3, pp. 302-325.

Li Q., Sritharathikhun P. et Motomizu S. (2007), « Development of novel reagent for Hantzsch reaction for the determination of formaldehyde by spectrophotometry and fluorometry », *Analytical sciences*, vol. 23, n°4, pp. 413-417.

Liang W., Li J. et Jin Y. (2012), « Photo-catalytic degradation of gaseous formaldehyde by TiO₂/UV, Ag/TiO₂/UV and Ce/TiO₂/UV », *Building and environment*, vol. 51, pp. 345-350.

Lim L.L.P., Lynch R.J. et In S.-I. (2009), « Comparison of simple and economical photocatalyst immobilisation procedures », *Applied Catalysis A: General*, vol. 365, n°2, pp. 214- 221.

Liu B., Liu Y., Li C., Hu W., Jing P., Wang Q. et Zhang J. (2012), « Three-dimensionally ordered macroporous Au/CeO₂-Co₃O₄ catalysts with nanoporous walls for enhanced catalytic oxidation of formaldehyde », *Applied catalysis. B, Environmental*, vol. 127, pp. 47-58.

Liu H., Lian Z., Ye X. et Shangguan W. (2005), « Kinetic analysis of photocatalytic oxidation of gas-phase formaldehyde over titanium dioxide », *Chemosphere*, vol. 60, n°5, pp. 630-635.

Lobo W.E., Friend L., Hashmall F. et Zenz F. (1945), « Limiting capacity of dumped tower packings », *Transactions of the american institute of chemical engineers*, vol. 41, n°6, pp. 693-710.

Marci G., Addamo M., Augugliaro V., Coluccia S., García-López E., Loddo V., Martra G., Palmisano L. et Schiavello M. (2003), « Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO₂: comparison of degradation performance in humidified air, in water and in water containing a zwitterionic surfactant », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 160, n°1-2, pp. 105-114.

Mehrotra K., Yablonsky G.S. et Ray A.K. (2003), « Kinetic studies of photocatalytic degradation in a TiO₂ slurry system: distinguishing working regimes and determining rate dependences », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 42, n°11, pp. 2273-2281.

Méndez-Román R. et Cardona-Martínez N. (1998), « Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gas-phase photocatalytic oxidation of toluene », *Catalysis Today*, vol. 40, n°4, pp. 353-365.

Michelot N., Marchand C., Ramalho O., Delmas V. et Carrega M. (2013), « Monitoring indoor air quality in French schools and day-care centers », *HVAC&R Research*, vol. 19, n°8, pp. 1083-1089.

Mills A. et Hunte S. Le (1997), « An overview of semiconductor photocatalysis », *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, vol. 108, n°1, pp. 1-35.

Moore C.B. et Weisshaar J.C. (1983), « Formaldehyde Photochemistry », *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 34, n°1, pp. 525-555.

Morris G.A. et Jackson J. (1974), *Absorption towers*, D. Krofchak.

Mosqueron L. et Nedellec V. (2002), « Hiérarchisation sanitaire des paramètres mesurés dans les bâtiments par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur », Rapport final, Observatoire de la qualité de l'air intérieur.

Murakami S., Kato S., Ito K. et Yamamoto A. (1999), « Coupled analysis of emission, sorption and diffusion of chemical pollutants in a ventilated room by CFD », *Indoor Air*, vol. 99, pp. 8-13.

Nash T. (1953), « The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction », *Biochemical Journal*, vol. 55, n°3, pp. 416.

National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) (2011), « Occupational exposure to titanium dioxide », Current Intelligence Bulletin 63, Cincinnati, Ohio, U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, NIOSH Education and Information Division.

Neitzert V. et Seiler W. (1981), « Measurement of formaldehyde in clean air », *Geophysical Research Letters*, vol. 8, n°1, pp. 79-82.

Nieuwstadt F.T.M. (1990), « Direct and large-eddy simulation of free convection », *International Heat Transfer Conference 9*, vol. 1.

Noguchi T., Fujishima A., Sawunyama P. et Hashimoto K. (1998), « Photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde using TiO₂ film », *Environmental science & technology*, vol. 32, n°23, pp. 3831-3833.

Nomura A. et Jones C.W. (2013), « Amine-functionalized porous silicas as adsorbents for aldehyde abatement », *ACS applied materials & interfaces*, vol. 5, n°12, pp. 5569-5577.

Oancea A. (2010), *Étude de la solubilité et de l'incorporation du formaldéhyde dans l'eau et la glace*, Thèse de doctorat, Lille 1.

Obee T.N. (1996), « Photooxidation of sub-parts-per-million toluene and formaldehyde levels on titania using a glass-plate reactor », *Environmental science & technology*, vol. 30, n°12, pp. 3578-3584.

Obee T.N. et Brown R.T. (1995), « 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*, vol. 29, n°5, pp. 1223-1231.

Ochuma I.J., Osibo O.O., Fishwick R.P., Pollington S., Wagland A., Wood J. et Winterbottom J.M. (2007), « Three-phase photocatalysis using suspended titania and titania supported on a reticulated foam monolith for water purification », *Catalysis Today*, vol. 128, n°1, pp. 100-107.

Olabarrieta J., Zorita S., Peña I., Rioja N., Monzón O., Benguria P. et Scifo L. (2012), « Aging of photocatalytic coatings under a water flow: Long run performance and TiO₂ nanoparticles release », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 123–124, pp. 182-192.

Ollis D.F. (2005a), « Kinetic disguises in heterogeneous photocatalysis », *Topics in Catalysis*, vol. 35, n°3-4, pp. 217-223.

Ollis D.F. (2005b), « Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: an illuminating approach », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n°6, pp. 2439-2444.

Onda K., Sada E. et Murase Y. (1959), « Liquid-side mass transfer coefficients in packed towers », *AIChE Journal*, vol. 5, n°2, pp. 235-239.

Onda K., Takeuchi H. et Okumoto Y. (1968), « Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns », *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 1, n°1, pp. 56-62.

Pedersen E.J., Urbansky E.T., Mariñas B.J. et Margerum D.W. (1999), « Formation of cyanogen chloride from the reaction of monochloramine with formaldehyde », *Environmental science & technology*, vol. 33, n°23, pp. 4239-4249.

Peiró A.M., Colombo C., Doyle G., Nelson J., Mills A. et Durrant J.R. (2006), « Photochemical reduction of oxygen adsorbed to nanocrystalline TiO₂ films: A transient absorption and oxygen scavenging study of different TiO₂ preparations », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, n°46, pp. 23255-23263.

Piché S., Lévesque S., Grandjean B.P.A. et Larachi F. (2003), « Prediction of HETP for randomly packed towers operation: integration of aqueous and non-aqueous mass transfer characteristics into one consistent correlation », *Separation and Purification Technology*, vol. 33, n°2, pp. 145-162.

Posner J.D., Buchanan C.R. et Dunn-Rankin D. (2003), « Measurement and prediction of indoor air flow in a model room », *Energy and buildings*, vol. 35, n°5, pp. 515-526.

Prahl W.H. (1969), « Pressure drop in packed columns », *Chemical engineering*, vol. 76, n°17, pp. 89.

Puranik S.S. et Vogelpohl A. (1974), « Effective interfacial area in irrigated packed columns », *Chemical Engineering Science*, vol. 29, n°2, pp. 501-507.

Rav-Acha C., Serri A., Limoni B. et others (1985), « The role of formation and reduction of THM and chlorite concentrations in the disinfection of water with Cl₂ and ClO₂ », *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, vol. 10, n°1, pp. 47-60.

Reid R.C., Prausnitz J.M. et Poling B.E. (1987), *The properties of gases and liquids*, New-York, 688 p.

Robbins L.A. (1991), « Improve pressure-drop prediction with a new correlation », *Chemical engineering progress*, vol. 87, n°5, pp. 87-90.

Rothenberger G., Moser J., Graetzel M., Serpone N. et Sharma D.K. (1985), « Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 107, n°26, pp. 8054-8059.

Roustan M. (2003), *Transferts gaz-liquide dans les procédés de traitement des eaux et des effluents gazeux*, Ted & Doc, (Génie des procédés de l'environnement).

Roustan M., Pharamond J.-C. et Line A. (1999), *Agitation. Mélange: Concepts théoriques base*, Ed. Techniques Ingénieur.

Rubin M. (1985), « Optical properties of soda lime silica glasses », *Solar Energy Materials*, vol. 12, n°4, pp. 275-288.

Sadrieh N., Wokovich A.M., Gopee N.V., Zheng J., Haines D., Parmiter D., Siitonen P.H., Cozart C.R., Patri A.K. et McNeil S.E. (2010), « Lack of significant dermal penetration of titanium dioxide from sunscreen formulations containing nano-and submicron-size TiO₂ particles », *Toxicological Sciences*, vol. 115, n°1, pp. 156-166.

Sager T.M., Kommineni C. et Castranova V. (2008), « Pulmonary response to intratracheal instillation of ultrafine versus fine titanium dioxide: role of particle surface area », *Part Fibre Toxicol*, vol. 5, pp. 17.

Salthammer T., Mentese S. et Marutzky R. (2010), « Formaldehyde in the indoor environment », *Chemical reviews*, vol. 110, n°4, pp. 2536.

Sampaio M.J., Silva C.G., Silva A.M.T., Vilar V.J.P., Boaventura R.A.R. et Faria J.L. (2013), « Photocatalytic activity of TiO₂-coated glass raschig rings on the degradation of phenolic derivatives under simulated solar light irradiation », *Chemical Engineering Journal*, vol. 224, pp. 32-38.

Satoh N., Nakashima T., Kamikura K. et Yamamoto K. (2008), « Quantum size effect in TiO₂ nanoparticles prepared by finely controlled metal assembly on dendrimer templates », *Nature nanotechnology*, vol. 3, n°2, pp. 106-111.

Satuf M.L., Brandi R.J., Cassano A.E. et Alfano O.M. (2005), « Experimental method to evaluate the optical properties of aqueous titanium dioxide suspensions », *Industrial &*

Engineering Chemistry Research, vol. 44, n°17, pp. 6643-6649.

Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.-F. et Zahraa O. (1996), *Cinétique et catalyse*, Lavoisier Tec&Doc (Génie des procédés de l'École de Nancy), 589 p.

Sekiguchi K., Morinaga W., Sakamoto K., Tamura H., Yasui F., Mehrjouei M., Müller S. et Möller D. (2010), « Degradation of VOC gases in liquid phase by photocatalysis at the bubble interface », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 97, n°1, pp. 190-197.

Sharma V.K. (2008), « Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl₂, ClO₂, O₃, and Fe (VI): Kinetics assessment », *Chemosphere*, vol. 73, n°9, pp. 1379-1386.

Shaughnessy R.J. et Sextro R.G. (2006), « What is an effective portable air cleaning device? A review », *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, vol. 3, n°4, pp. 169-181.

Shen Q., Katayama K., Sawada T., Yamaguchi M., Kumagai Y. et Toyoda T. (2006), « Photoexcited hole dynamics in TiO₂ nanocrystalline films characterized using a lens-free heterodyne detection transient grating technique », *Chemical Physics Letters*, vol. 419, n°4-6, pp. 464-468.

Shephard G.S., Stockenström S., Villiers D. de, Engelbrecht W.J. et Wessels G.F.S. (2002), « Degradation of microcystin toxins in a falling film photocatalytic reactor with immobilized titanium dioxide catalyst », *Water Research*, vol. 36, n°1, pp. 140-146.

Shie J.L., Lee C.H., Chiou C.S., Chang C.T., Chang C.C. et Chang C.Y. (2008), « Photodegradation kinetics of formaldehyde using light sources of UVA, UVC and UVLED in the presence of composed silver titanium oxide photocatalyst », *Journal of hazardous materials*, vol. 155, n°1, pp. 164-172.

Shimizu K., Kuwabara T. et Blajan M. (2012), « Study on decomposition of indoor air contaminants by pulsed atmospheric microplasma », *Sensors*, vol. 12, n°11, pp. 14525-14536.

Shin E.-M., Senthurchelvan R., Munoz J., Basak S., Rajeshwar K., Benglas-Smith G. et Howell B.C. (1996), « Photolytic and photocatalytic destruction of formaldehyde in aqueous media », *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 143, n°5, pp. 1562-1570.

Shinohara N., Kai Y., Mizukoshi A., Fujii M., Kumagai K., Okuizumi Y., Jona M. et Yanagisawa Y. (2009), « On-site passive flux sampler measurement of emission rates of carbonyls and VOCs from multiple indoor sources », *Building and Environment*, vol. 44, n°5, pp. 859-863.

Shulman H.L. et DeGouff J.J. (1952), « Mass transfer coefficients and interfacial areas for 1-Inch Raschig rings », *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 44, n°8, pp. 1915-1922.

Shulman H.L., Ullrich C.F., Proulx A.Z. et Zimmerman J.O. (1955), « Performance of packed columns. II. Wetted and effective-interfacial areas, gas-and liquid-phase mass transfer

rates », *AIChE Journal*, vol. 1, n°2, pp. 253-258.

Siddiqui M., Jayanti S. et Swaminathan T. (2012), « CFD analysis of dense gas dispersion in indoor environment for risk assessment and risk mitigation », *Journal of Hazardous Materials*, vol. 209–210, pp. 177-185.

Sidheswaran M.A., Destailats H., Sullivan D.P., Larsen J. et Fisk W.J. (2011), « Quantitative room-temperature mineralization of airborne formaldehyde using manganese oxide catalysts », *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 107, n°1–2, pp. 34-41.

Tamaki Y., Furube A., Murai M., Hara K., Katoh R. et Tachiya M. (2006), « Direct observation of reactive trapped holes in TiO₂ undergoing photocatalytic oxidation of adsorbed alcohols: evaluation of the reaction rates and yields », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, n°2, pp. 416-417.

Tamaki Y., Furube A., Murai M., Hara K., Katoh R. et Tachiya M. (2007), « Dynamics of efficient electron–hole separation in TiO₂ nanoparticles revealed by femtosecond transient absorption spectroscopy under the weak-excitation condition », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 9, n°12, pp. 1453-1460.

Tang H., Berger H., Schmid P.E. et Lévy F. (1994), « Optical properties of anatase (TiO₂) », *Solid State Communications*, vol. 92, n°3, pp. 267-271.

Tang H., Lévy F., Berger H. et Schmid P.E. (1995), « Urbach tail of anatase TiO₂ », *Physical Review B*, vol. 52, n°11, pp. 7771-7774.

Tichenor B.A. et Palazzolo M.A. (1987), « Destruction of volatile organic compounds via catalytic incineration », *Environmental Progress*, vol. 6, n°3, pp. 172-176.

Tokarek S., Barreau N., Capela S., Nicolas M., Maupetit F., Ritoux S., Squinazi F., Guillosoou G., Ezratty V. et Robert-Gnansia E. (2011), « Characterisation of the efficacy of a stand-alone photocatalytic air purifier in removing chemicals and particles », *Environnement Risques & Sante*, vol. 10, n°1, pp. 35-45.

Tong H., Zhao L., Li D. et Zhang X. (2011), « N, Fe and WO₃ modified TiO₂ for degradation of formaldehyde », *Journal of Alloys and Compounds*.

Toyoda T. et Tsuboya I. (2003), « Apparent band-gap energies of mixed TiO₂ nanocrystals with anatase and rutile structures characterized with photoacoustic spectroscopy », *Review of scientific instruments*, vol. 74, n°1, pp. 782-784.

Turchi C.S. et Ollis D.F. (1988), « Comment. Photocatalytic reactor design: an example of mass-transfer limitations with an immobilized catalyst », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, n°23, pp. 6852-6853.

Turchi C.S. et Ollis D.F. (1990), « Photocatalytic degradation of organic water contaminants:

mechanisms involving hydroxyl radical attack », *Journal of catalysis*, vol. 122, n°1, pp. 178-192.

Turner G.M., Beard M.C. et Schmuttenmaer C.A. (2002), « Carrier localization and cooling in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, n°45, pp. 11716-11719.

Union Européenne (2008), « Règlement (CE) N° 1272/2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges », *CE*, vol. 1272/2008.

Usami A. et Ozaki H. (2005), « Optical modeling of nanocrystalline TiO₂ films », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n°7, pp. 2591-2596.

Varshni Y.P. (1967), « Temperature dependence of the energy gap in semiconductors », *Physica*, vol. 34, n°1, pp. 149-154.

Villiermaux J. (1982), *Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs*, 2ème édition, Paris, Lavoisier Tec&Doc.

Vincent G., Schaer E., Marquaire P.-M. et Zahraa O. (2011), « CFD modelling of an annular reactor, application to the photocatalytic degradation of acetone », *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 89, n°1, pp. 35-40.

Vincent R. et Jeandel B. (2006), « Exposition professionnelle au formaldéhyde en France: informations fournies par la base de données COLCHIC », *Hygiène et sécurité du travail. Cahiers de notes documentaires*, pp. 19-33.

Wang G.Q., Yuan X.G. et Yu K.T. (2005), « Review of mass-transfer correlations for packed columns », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, n°23, pp. 8715-8729.

Warheit D.B., Webb T.R., Reed K.L., Frerichs S. et Sayes C.M. (2007), « Pulmonary toxicity study in rats with three forms of ultrafine-TiO₂ particles: Differential responses related to surface properties », *Toxicology*, vol. 230, n°1, pp. 90-104.

Watanabe M. et Hayashi T. (2005), « Time-resolved study of self-trapped exciton luminescence in anatase TiO₂ under two-photon excitation », *Journal of Luminescence*, vol. 112, n°1-4, pp. 88-91.

Weisman J. et Bonilla C.F. (1950), « Liquid-gas interfacial area in packed columns », *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 42, n°6, pp. 1099-1105.

Wetchakun N. et Phanichphant S. (2008), « Effect of temperature on the degree of anatase-rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method », *Current Applied Physics*, vol. 8, n°3-4, pp. 343-346.

Wilke C.R. et Chang P. (2004), « Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions »,

AIChE Journal, vol. 1, n°2, pp. 264-270.

Winkelman J.G.M., Voorwinde O.K., Ottens M., Beenackers A. et Janssen L. (2002), « Kinetics and chemical equilibrium of the hydration of formaldehyde », *Chemical engineering science*, vol. 57, n°19, pp. 4067-4076.

Wu X., Apte M.G., Maddalena R. et Bennett D.H. (2011), « Volatile organic compounds (VOCs) in small and medium sized commercial buildings in California », *Environmental science & technology*.

Xiong B.-T., Zhou B.-X., Bai J., Zheng Q., Liu Y.-B., Cai W.-M. et Cai J. (2008), « Light scattering of nanocrystalline TiO₂ film used in dye-sensitized solar cells », *Chinese Physics B*, vol. 17, n°10, pp. 3713.

Xu Y. et Langford C.H. (2000), « Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity », *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 133, n°1-2, pp. 67-71.

Yamakata A., Ishibashi T. et Onishi H. (2001), « Water- and oxygen-induced decay kinetics of photogenerated electrons in TiO₂ and Pt/TiO₂: A time-resolved infrared absorption study », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, n°30, pp. 7258-7262.

Yoshihara T., Katoh R., Furube A., Tamaki Y., Murai M., Hara K., Murata S., Arakawa H. et Tachiya M. (2004), « Identification of reactive species in photoexcited nanocrystalline TiO₂ films by wide-wavelength-range (400-2500 nm) transient absorption spectroscopy », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, n°12, pp. 3817-3823.

You Y., Zhang S., Wan L. et Xu D. (2012), « Preparation of continuous TiO₂ fibers by sol-gel method and its photocatalytic degradation on formaldehyde », *Applied Surface Science*, vol. 258, n°8, pp. 3469-3474.

Yu C. et Crump D. (1998), « A review of the emission of VOCs from polymeric materials used in buildings », *Building and Environment*, vol. 33, n°6, pp. 357-374.

Zeghnoun A. et Dor F. (2010), « Description du budget espace-temps et estimation de l'exposition de la population française dans son logement », *Institut de veille sanitaire-Observatoire de la qualité de l'air intérieur*.

Zhai Z.J., Zhang Z., Zhang W. et Chen Q.Y. (2007), « Evaluation of various turbulence models in predicting airflow and turbulence in enclosed environments by CFD: Part 1—Summary of prevalent turbulence models », *HVAC&R Research*, vol. 13, n°6, pp. 853-870.

Zhang H. et Banfield J.F. (2000), « Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂ », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, n°15, pp. 3481-3487.

Zhang W. et Chen Q. (2000), « Large eddy simulation of indoor airflow with a filtered dynamic subgrid scale model », *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 43, n°17, pp. 3219-3231.

Zhang Y., Mo J., Li Y., Sundell J., Wargocki P., Zhang J., Little J.C., Corsi R., Deng Q., Leung M.H.K., Fang L., Chen W., Li J. et Sun Y. (2011), « Can commonly-used fan-driven air cleaning technologies improve indoor air quality? A literature review », *Atmospheric Environment*, vol. 45, n°26, pp. 4329-4343.

Zhang Z., Zhang W., Zhai Z.J. et Chen Q.Y. (2007), « Evaluation of various turbulence models in predicting airflow and turbulence in enclosed environments by CFD: Part 2—Comparison with experimental data from literature », *HVAC&R Research*, vol. 13, n°6, pp. 871-886.

Annexes

Annexe A. Peut-on approfondir les connaissances sur le mécanisme de photocatalyse ?

On a montré précédemment (§ 1.5.5) que la connaissance d'un mécanisme photocatalytique, même simplifié, permet de faire ressortir les paramètres qui influencent la réaction et de construire un modèle cinétique global. Cette démarche peut être satisfaisante pour certaines applications mais, pour le chercheur, reste insuffisante pour la compréhension des phénomènes qui ont lieu à la surface du photocatalyseur et ainsi pour progresser sur le choix de matériaux photosensibles pour effectuer des dégradations de polluants organiques. Dans cette partie, un état des connaissances d'une part, sur l'interaction entre un photon et un semi-conducteur et d'autre part, sur le devenir des charges photo-générées est réalisé.

A.1. La structure électronique des semi-conducteurs

Les propriétés optiques, électriques et magnétiques de la matière sont liées à la structure électronique des atomes qui constituent les particules. Pour un atome isolé, les électrons sont répartis sur des niveaux énergétiques discrets. Ces niveaux d'énergie sont définis par les règles de la physique quantique. Dans le cas d'une molécule, les niveaux d'énergie de chacun des atomes sont combinés pour calculer les niveaux d'énergie des orbitales électroniques de l'ensemble. Dans un cristal, les atomes sont organisés de manière périodique ou de manière plus complexe pour les matériaux amorphes. Le nombre de niveaux étant très grand, on parle alors de bandes d'énergie. Les zones d'énergie où peuvent se trouver des électrons sont séparées par des domaines où les électrons sont totalement absents. Ces zones correspondent à des bandes interdites.

Si dans un cristal, le nombre d'électrons est tel que les bandes d'énergie sont pleines ou vides, alors aucun électron ne peut se déplacer dans un champ électrique, le cristal se comporte en isolant (Kittel et al., 1993). Si une ou plusieurs bandes sont partiellement remplies (entre 10 et 90 %), le cristal possède les propriétés d'un métal. Si toutes les bandes sont entièrement remplies à l'exception d'une ou de deux qui sont presque pleines ou peu remplies, le cristal est alors un semi-conducteur ou semi-métal (cf. figure A.1). La dernière bande occupée est appelée bande de valence alors que la première vide est appelé bande de conduction. L'écart énergétique entre le minimum de la bande de conduction et le maximum de la bande de valence est appelé bande interdite, E_g . Pour un semi-conducteur, comme l'oxyde de titane, $E_g < 4$ eV.

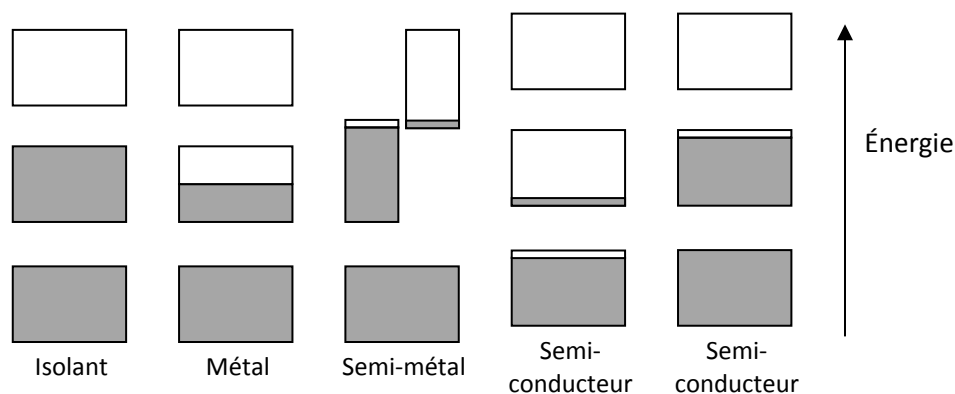


Figure A.1. Remplissage des bandes d'énergie.

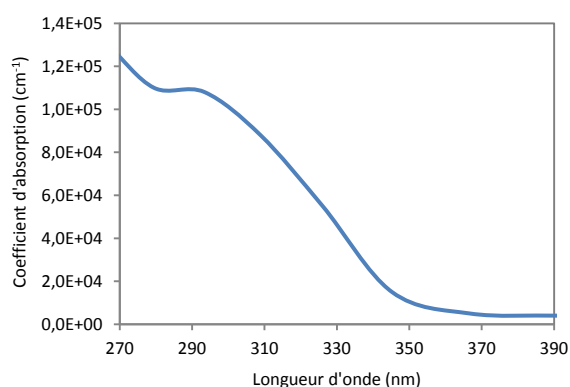
Dans un cristal semi-conducteur ou isolant, un électron peut être transféré de la bande de valence vers la bande de conduction si de l'énergie adaptée lui est fournie. L'état libre formé dans la bande

de valence est appelé trou (h^+). À l'état fondamental, un cristal ne possède ni électron dans la bande de conduction, ni trou dans la bande de valence. Le système passe de l'état fondamental à un état excité quand une paire électron-trou se forme, par exemple sous l'action d'un rayonnement lumineux d'énergie suffisante. Lors de l'absorption d'un photon d'énergie, $h\nu$, par un cristal, si $h\nu$ est supérieure à E_g , la paire électron trou est dite non liée. Si $h\nu$ est inférieure à E_g , la paire est dite liée et est appelé exciton. Dans le cas d'un exciton, l'électron et le trou interagissent comme un proton et un électron dans un atome d'hydrogène. Après leur formation, les charges peuvent atteindre d'autres niveaux d'énergie. Il s'agit alors de transition indirecte.

A.2. L'absorption des photons

L'étude de la structure électronique de la matière indique que la création d'une paire électron-trou non liée n'est possible que par l'absorption d'un photon d'énergie supérieure au gap énergétique du semi-conducteur. Pour une même molécule, le gap dépend de la structure cristalline du réseau, si elle existe. Par exemple, dans le cas du dioxyde de titane, les valeurs couramment rencontrées dans la littérature sont 3,2 eV pour l'anatase et 3,0 eV pour le rutile. La valeur de E_g est également influencée par la température. Une augmentation de température dilate le réseau cristallin et modifie les interactions entre l'électron et le trou (Varshni, 1967).

L'absorption des photons étant liée aux niveaux énergétiques de la matière, les coefficients d'absorption vont aussi dépendre de la structure cristalline ou amorphe et de la température (Tang et al., 1994). En plus de l'absorption de photons efficaces (génération directe d'une paire électron-trou non liée), il peut se produire au sein de la matière des absorptions de photons moins énergétiques qui interviennent dans des transitions indirectes. C'est une des raisons qui conduit à des spectres d'absorption des semi-conducteurs relativement larges. Dans le cas du dioxyde de titane, les coefficients d'absorption du rutile pour une température supérieure à 250 K et de l'anatase, quelle que soit la température suivent la loi d'Urbach, c'est-à-dire qu'ils augmentent de manière exponentielle avec l'énergie du photon (Tang et al., 1995). Kurita et al. (2006) proposent le spectre présenté sur la figure A.2 pour un film de TiO_2 de forme cristalline anatase.



Energie (eV)	Longueur d'onde (nm)	Coefficient d'absorption (cm^{-1})
4,4	282	$1,03 \cdot 10^5$
4,2	296	$1,10 \cdot 10^5$
4,0	311	$1,08 \cdot 10^5$
3,8	327	$0,88 \cdot 10^5$
3,6	345	$0,55 \cdot 10^5$
3,4	365	$0,15 \cdot 10^5$
3,2	388	$0,05 \cdot 10^5$
3,0	414	$0,04 \cdot 10^5$

Figure A.2. Spectre d'absorption d'un film de TiO_2 de forme cristalline anatase (Kurita et al., 2006)

Pour les dépôts de catalyseur, l'absorption dépend également de l'organisation de la matière. Usami et Ozaki (2005) ont mis en évidence que la transmission à travers un film de TiO_2 est fonction de l'épaisseur du film, mais aussi de la taille des particules constituant le dépôt. Ils ont, en effet, montré que la lumière reçue par le film est diffusée par chacune des particules du film. De même, dans une solution colloïdale, les particules réduisent le flux de rayonnement incident par absorption et par

diffusion des rayons. Le coefficient d'extinction total, α_{ext} , est la somme du coefficient d'absorption, α_{abs} , et du coefficient de diffusion, α_{diff} . Pour une taille de particule d inférieure à $\lambda/10$, la théorie de la diffusion de Rayleigh conduit à un coefficient de diffusion proportionnel à $1/\lambda^4$ dépendant de la polarisation de la lumière. La théorie de Mie décrit le phénomène de diffusion pour des dimensions supérieures. Pour ces deux théories, le coefficient de diffusion de la lumière dépend de la longueur d'onde et de la grandeur m qui est le rapport de l'indice de réfraction de la particule par l'indice de réfraction du milieu. Le rapport m des indices de réfraction dépend lui de la longueur d'onde et de la direction d'irradiation. La situation réelle est donc complexe ne serait-ce qu'à cause de la densité particulaire et de la répartition des grains de catalyseurs les uns par rapport aux autres.

Dans une particule, l'absorption peut dépendre de l'organisation des atomes soit en volume, soit en surface. Pour une nanoparticule de rayon 3-4 nm, le rapport entre le nombre d'atomes de surface et du volume est sensiblement de 1 pour 10 (Henderson, 2011). L'absorption des photons par la surface représenterait donc une part non négligeable de l'absorption par la particule entière. De plus, pour des tailles de particules inférieures à 10 nm, le confinement des porteurs de charge peut modifier les propriétés d'absorption du TiO₂. De nombreuses études (Kormann et al., 1988 ; Satoh et al., 2008 ; Toyoda et Tsuboya, 2003) expliquent que le confinement des charges dans les nanoparticules de TiO₂ de taille inférieure à 10 nm produit un décalage vers le bleu du spectre d'absorption.

Hagfelt et Graetzel (1995) ont montré que dans un semi-conducteur, l'extinction suit une loi exponentielle $I = I_0 \exp(-\alpha_{ext}d)$ où α_{ext} est fonction de la longueur d'onde. En utilisant les valeurs de la figure a.2, pour une nanoparticule de 10 nm, l'atténuation I/I_0 à 345 nm n'est que de quelques pourcents. Pour ces particules, l'irradiation est donc pratiquement homogène dans tout le volume. Une atténuation de 20 % est atteinte pour un film de 0,4 μm . Il est donc possible que des paires électron-trou soient créées dans tout le volume d'un dépôt de catalyseur.

On constate, déjà, que pour la première étape de la photocatalyse qui consiste en l'absorption d'un photon, il existe de nombreuses zones d'ombre.

A.3. Le devenir des charges photo-générées

Dans la section 1.5.2, l'absorption d'un photon par le dioxyde de titane et la génération de charges capables de se transférer a lieu en une seule étape (R1). Cette étape peut être détaillée par les sous-étapes suivantes (cf. tableau A.1).

Pour que l'absorption d'un photon se transforme en réaction photocatalytique de surface, il faut que, au moins une des charges générées (e^- et h^+) se séparent de sa charge complémentaire, atteigne la surface, se stabilise et se transfère avant de se recombiner.

(R1)	$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$	Génération des porteurs de charges
(R1.1)	$\text{TiO}_2 + h\nu_{\text{ex}} \rightarrow (e^- \cdots h^+)$	Absorption d'un photon et génération d'un trou « chaud »
(R1.2)	$(e^- \cdots h^+) \rightarrow e_{\text{CB}}^- \cdots h_{\text{VB}}^+$	Thermalisation
(R1.3)	$e_{\text{CB}}^- \cdots h_{\text{VB}}^+ \rightarrow e_{\text{CB}}^- + h_{\text{VB}}^+$	Dissociation de l'exciton
(R1.4)	$2(e_{\text{CB}}^- \cdots h_{\text{VB}}^+) \rightarrow (e^-)^* + h_{\text{VB}}^+$	Réaction entre exciton et génération d'électron « chaud »
(R1.5)	$2(e_{\text{CB}}^- \cdots h_{\text{VB}}^+) \rightarrow e_{\text{solv}}^- + h_{\text{VB}}^+$	Réaction entre exciton et génération d'électron solvaté
(R1.6)	$e_{\text{CB}}^- + h_{\text{VB}}^+ \rightarrow n(ph)$	Recombinaison non radiative
(R1.7)	$e_{\text{CB}}^- \rightarrow e_{\text{tr}}^-$	Piégeage en surface d'un électron
(R1.8)	$h_{\text{VB}}^+ \rightarrow h_{\text{tr}}^+$	Piégeage en surface d'un trou
(R1.9)	$e_{\text{CB}}^- + h_{\text{VB}}^+ \rightarrow h\nu_{\text{lum}}$	Recombinaison radiative
(R1.10)	$e_{\text{tr}}^- + h_{\text{tr}}^+ \rightarrow h\nu'_{\text{lum}}$	Recombinaison radiative
(R1.11)	$e_{\text{tr}}^- + A_{\text{ads}} \rightarrow A_{\text{ads}}^{\bullet-}$	Transfert de charge à la surface
(R1.12)	$h_{\text{tr}}^+ + D_{\text{ads}} \rightarrow D_{\text{ads}}^{\bullet+}$	Transfert de charge à la surface

Tableau A.1. Mécanisme de génération des charges simplifié (R1) et détaillé (R1.1 à R1.12) (Kestell et DeLorey, 2010).

A.3.1. Stabilité de l'exciton

L'absorption d'un photon d'énergie largement supérieure au gap énergétique génère un électron « haut » sur la bande de conduction et un trou « bas » sur la bande de valence (cf. figure A.3). Cet état est instable, car par thermalisation, l'électron et le trou reviennent rapidement aux niveaux énergétiques de base des bandes de conduction et de valence (transition non radiative).

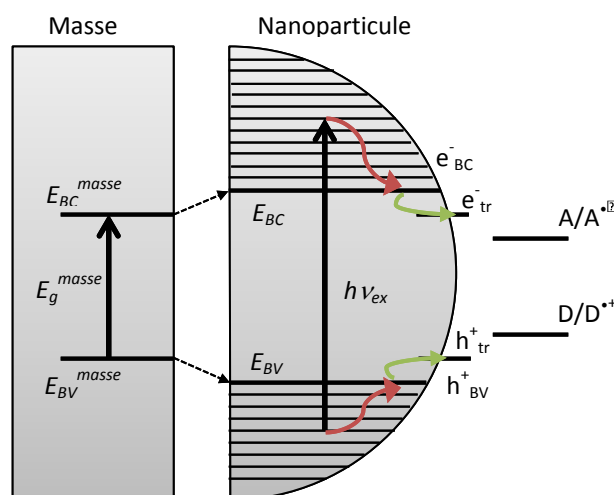


Figure A.3. Description des niveaux d'énergie au sein d'un catalyseur en masse et sous forme nanoparticulaire.

Si la thermalisation des charges est plus rapide que leur réaction avec différents substrats, l'absorption de radiations plus énergétiques ne génère pas de charges avec un potentiel d'oxydoréduction plus fort. Dans le cas contraire, il peut y avoir formation de charges à potentiel plus élevé. En phase condensée, la thermalisation des électrons serait rapide (environ 300 fs, Turner et al., 2002b). Au contraire, pour les trous, les temps caractéristiques de transfert et de piégeage peuvent

être inférieurs au temps de thermalisation (Emeline, Salinaro, et al., 2000 ; Grela et Colussi, 1999). Le rendement quantique des réactions d'oxydation impliquant des trous peut alors dépendre de la longueur d'onde d'excitation (Emeline, Salinaro, et al., 2000).

Dans un exciton, l'électron et le trou sont séparés par une distance proche du rayon de Bohr, déterminée en égalisant les forces de Coulomb et les forces centrifuges (cf. équation E A.1).

$$a_B = \frac{\varepsilon h^2}{\pi \mu e^2} \quad (\text{E A.1})$$

Avec ε , la constante diélectrique du semi-conducteur, h , la constante de Planck ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J s), μ , la masse réduite de l'exciton et e , la charge de l'électron ($e = -1,602 \cdot 10^{-19}$ C). Pour le dioxyde de titane, $\varepsilon = 184 \varepsilon_0$ et $\mu = 1,63 m_e$ (Kormann et al., 1988) où ε_0 est la constante diélectrique du vide ($\varepsilon_0 = 8,84 \cdot 10^{-12}$ C V⁻¹ m⁻¹) et m_e la masse d'un électron ($m_e = 9,1 \cdot 10^{-31}$ kg). Le rayon de Bohr est alors de 6,0 nm.

Watanabe et Hayashi (2005) ont observé que la séparation des charges (étape R1.3) est plus facile lorsque les paires électron-trou ont été formées par des photons ayant une énergie bien supérieure au gap énergétique du semi-conducteur. La question se pose alors de savoir si l'absorption d'un photon plus énergétique génère un exciton de plus grand diamètre et donc des charges plus faciles à séparer. Au regard de l'équation E A.1, cela impliquerait que la masse réduite de l'exciton ne soit pas une constante pour un semi-conducteur donné ou qu'il existe des hétérogénéités dans les nanoparticules conduisant à des absorptions spécifiques.

A.3.2. Transport des charges

Le transport des charges est un phénomène local avec un déplacement des charges de site en site. Un paramètre important dans le transport de charges est la masse effective du porteur. Plus la masse effective est grande, plus elle est localisée et moins elle est susceptible de se déplacer de site en site. Le phénomène de transport des électrons a été largement étudié dans le but d'optimiser des cellules à pigment photosensible (Xiong et al., 2008). Il est influencé par la forme du semi-conducteur : réseau nanoporeux, nanofils cristallins, monocristal, etc. En effet, les surfaces et interfaces vont limiter le transport des électrons. Le transport des charges dépend également de la forme cristalline et des directions de transfert dans le réseau cristallin. Deskins et Dupuis (2007) ont considéré le transfert des électrons des sites Ti³⁺ aux sites Ti⁴⁺. Ils ont déterminé des coefficients de diffusion compris entre 10⁻⁴ et 10⁻¹ m² s⁻¹ selon la forme cristalline et la direction considérée. Avec le même modèle, ils ont établi que les trous auraient un coefficient de diffusion plus faible que les électrons (Deskins et Dupuis, 2009).

A.3.3. Piégeage des charges

La séparation des charges est causée par des agents de piégeage présents à l'interface ou dans le volume du catalyseur. La surface elle-même du TiO₂ peut jouer le rôle de piègeur de charge. Le catalyseur peut également être modifié en ajoutant des dislocations ou des piègeurs de charges qui favorisent leur séparation. L'électron serait piégé en moins d'une picoseconde voire en moins de 100 fs selon les conditions (R1.7) (Friedmann et al., 2010). Si les électrons sont piégés de manière stable, les trous peuvent être à l'origine de réaction d'oxydation, même en l'absence d'accepteur d'électrons. La capacité de piégeage des électrons photo-générés est un paramètre important en

photocatalyse. Le nombre d'électrons piégés par unité de surface de catalyseur varie de 10^{13} à $3 \cdot 10^{14} \text{ e}^- \text{ cm}^{-2}$, soit pour une particule de 10 nm entre 30 et 940 électrons piégés (Henderson, 2011).

Le piégeage des trous (R1.8) se produit de manière la plus probable sur les sites $\text{Ti}^{4+}\text{-O}^-$ à proximité de la surface plus que dans le volume ou à la surface

A.3.4. Recombinaison des charges

La recombinaison des charges peut être radiative (émission d'un photon R1.9) ou non radiative (R1.6). La majorité des recombinaisons est non radiative pour le dioxyde de titane. Il a été observé que le nombre de recombinaisons augmente avec la densité des paires e^-/h^+ et diminue avec la présence de capteurs de charges. Rothenberger et al. (1985) ont calculé le temps de vie des paires e^-/h^+ avant recombinaison à partir de leur coefficient de diffusion de matière. Ce temps dépend du nombre de paires présentes. Si la concentration en paires e^-/h^+ est élevée, la recombinaison suit une loi d'ordre 2 par rapport à la concentration en paires. Pratiquement tous les porteurs de charge se recombinent en 1 nanoseconde (Rothenberger et al., 1985). Si la concentration en paires e^-/h^+ est faible, la recombinaison suit une loi d'ordre 1. Le temps de vie d'une paire e^-/h^+ serait alors de 30 ns. Dans ces conditions, le piégeage des trous est en compétition avec leur recombinaison

Dans les solutions colloïdales de semi-conducteurs, la diffusion des porteurs de charge vers la surface de la particule peut être plus rapide que leur recombinaison. Il est donc possible que le rendement quantique approche 1 (Albery et Bartlett, 1984). Pour cela il faut que les porteurs de charges soient rapidement consommés à la surface de la particule

A.3.5. Transfert interfacial des charges

Il s'agit d'un phénomène interfacial entre la surface du catalyseur et une espèce chimisorbée ou physisorbée (R1.11 et R1.12). Pour la dégradation photocatalytique de composés, les principales réactions sont le transfert d'un électron de bande de conduction vers un accepteur d'électron et le transfert d'un trou de la bande de valence vers un donneur d'électron. Le transfert d'une charge suppose donc l'adsorption préalable d'une espèce. Les points à étudier concernant l'étape d'adsorption sont la nature des liaisons espèce-catalyseur, la stabilité thermique, les sites d'absorption, le taux de recouvrement et la réactivité. Ensuite le mécanisme de la réaction peut être indirect ou direct :

- Oxydation directe du composé A : $\text{h}^+ + \text{A} \rightarrow \text{B}$
- Oxydation indirecte du composé A :
$$\left[\begin{array}{l} \text{h}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^* \text{ ou } \text{h}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^* + \text{H}^+ \\ \text{OH}^* + \text{A} \rightarrow \text{B} \end{array} \right.$$

Hagfeldt et Grätzel (1995) ont étudié la réaction entre un trou de la bande de valence ou un électron de la bande de conduction avec une molécule en solution. Les deux étapes considérées sont d'une part, la rencontre de la particule de semi-conducteur et de la molécule qui est limitée par le transport par diffusion et d'autre part, le transfert de la charge (h^+ ou e^-) à la surface de la particule. Cette étape électrochimique implique un courant de Faraday à travers l'interface semi-conducteur/solution et est caractérisée par une vitesse k_{ct} (cm s^{-1}). La constante de vitesse apparente, k_{obs} , est alors :

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{4\pi R^2} \left(\frac{1}{k_{ct}} + \frac{R}{D} \right) \quad (\text{E A.2})$$

Où R est la somme des rayons de la particule de semi-conducteur et de la molécule et D est la somme de leurs coefficients de diffusion respectifs. Il existe deux cas limites. Si le transfert de charge à l'interface est plus lent que la diffusion : $k_{obs} = 4\pi R^2 k_{ct}$. Si le transfert de charge à l'interface est plus rapide que la diffusion : $k_{obs} = 4\pi DR$.

Turchi et Ollis (1990) se sont intéressés à la possibilité de trouver des radicaux hydroxyles non liés à la surface du semi-conducteur pouvant réagir en phase liquide. La distance sur laquelle les radicaux hydroxyles diffusent est estimée par la relation suivante qui compare la vitesse de réaction entre le radical et le composé R présent en solution et la vitesse de diffusion des radicaux (Turchi et Ollis, 1990).

$$\phi = \frac{k_{OH\cdot} [R]}{D / L^2} \quad (\text{E A.3})$$

Avec $k_{OH\cdot} \approx 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Farhataziz, 1977), $D \approx 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Reid et al., 1987). Pour $[A] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ et $\phi = 1$, L est de l'ordre de 10^{-8} m . La distance inter-particulaire pour les suspensions de TiO_2 utilisées en photocatalyse est de l'ordre du micromètre (Turchi et Ollis, 1988). Dans certaines conditions, il pourra donc exister un gradient de concentration au sein de la phase liquide et une limitation de la réaction par le transfert de matière.

A.3.6. Rayon de l'exciton et devenir des charges

On cherche ici à décrire, par un modèle de tendance, l'influence du rayon de l'exciton initialement formé sur la probabilité de recombinaison. On suppose que lors de la séparation des charges, elles se trouvent à une distance approximativement égale au rayon de l'exciton.

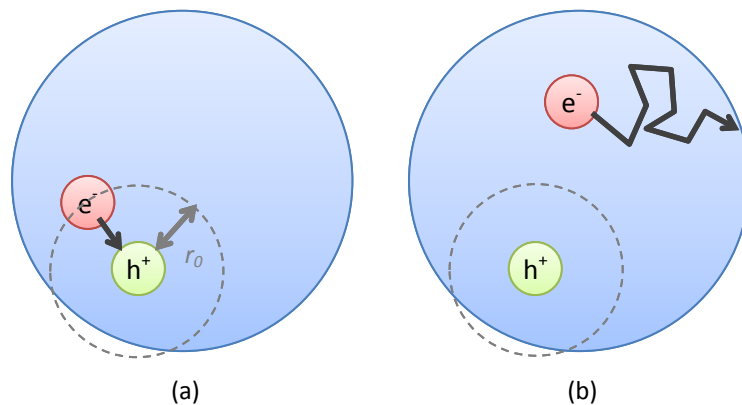


Figure A.4. Devenir possible des paires électrons/trous. (a) recombinaison, (b) réaction en surface.

Pour cela on considère que :

- La particule est sphérique de rayon R .
- L'exciton a un rayon initial, noté r .
- L'électron diffuse de manière isotrope avec un coefficient de diffusion D_e . Cette hypothèse est très simplificatrice compte tenu de ce qui a été montré ci-dessus.
- Le trou est fixe.

- Si la distance entre l'électron et le trou est inférieure à r_0 , les charges se recombinent (cf. figure A.4).
- L'électron réagit à la surface si la distance entre l'électron et la surface est inférieure à r_0 .

La probabilité pour qu'un électron réagisse en surface est notée $P_s(r)$. Pour la calculer à partir d'une méthode de Monte-Carlo, n_h trous sont créés avec une position aléatoire dans le volume de la particule. Initialement, l'électron, couplé à chaque trou, est placé à une distance r du trou dans une direction aléatoire. L'électron se déplace ensuite avec un pas noté d_p dans toutes les directions de l'espace, avec la même probabilité. Après chaque pas, les distances entre l'électron et le trou, d_{eh} , et entre l'électron et la surface, d_{es} , sont calculées afin de déterminer si l'électron se recombine avec le trou ou s'il réagit en surface (cf. figure A.6). Le pas de déplacement de l'électron s'exprime en fonction du coefficient de diffusion moyen de l'électron et d'un pas de temps, dt .

$$d_p = \sqrt{D_e dt} \quad (\text{E A.4})$$

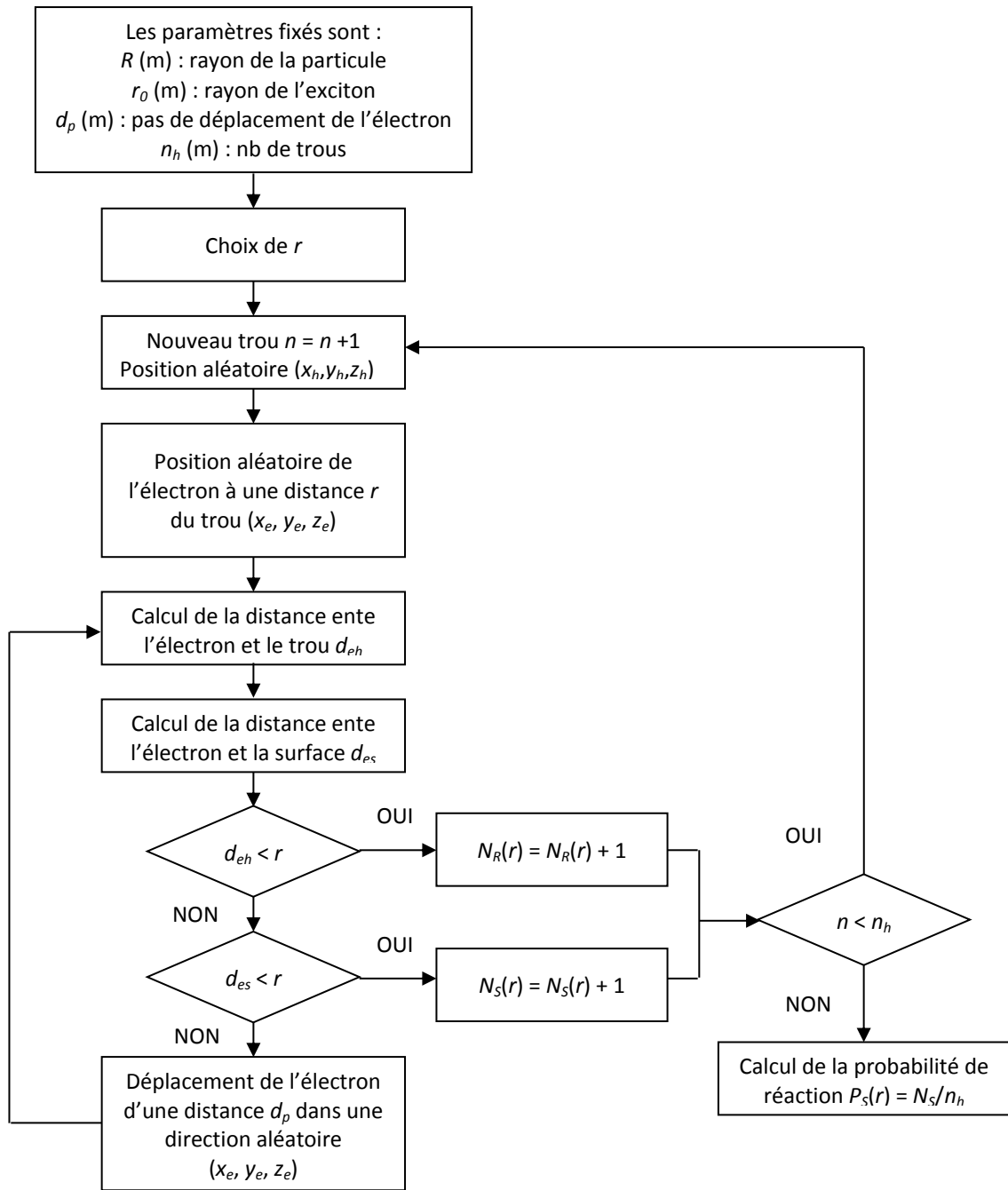


Figure A.5. Algorithme de Monte-Carlo pour la détermination de la probabilité de réaction.

Les calculs ont été réalisés dans les conditions suivantes : $R = 25$ nm, $r_0 = 0,2$ nm, $n_h = 500$, $d_p = [0,1$ nm ; $0,2$ nm ; $0,4$ nm]. Les résultats sont présentés sur la figure A.6.

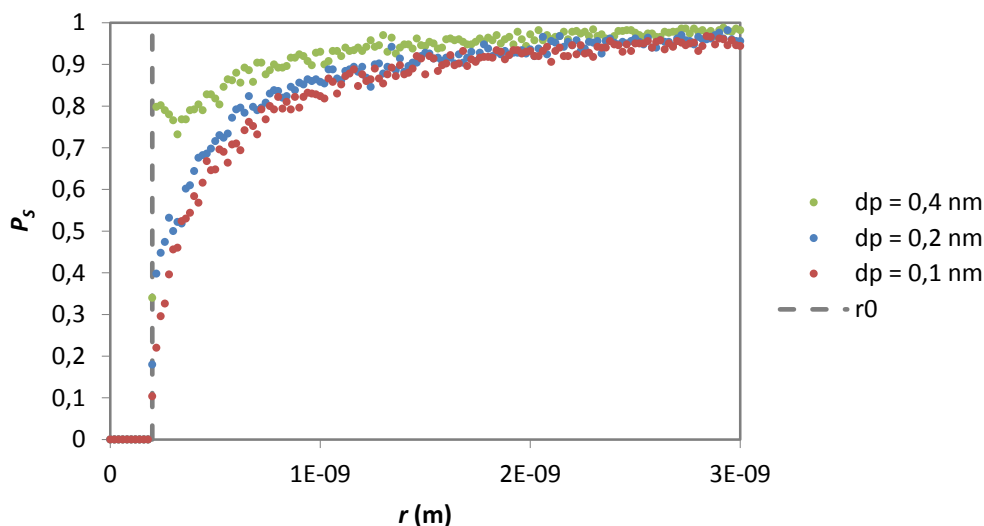


Figure A.6. Probabilité de réaction en surface en fonction de la distance initiale entre l'électron et le trou.

On constate qu'il est nécessaire que la distance initiale entre le trou et l'électron soit supérieure à une certaine limite pour qu'au moins une des charges conduise à une réaction à la surface du grain de catalyseur. La valeur du coefficient de diffusion influence ensuite la vitesse de transfert de la charge vers la surface.

Conclusion

L'étude bibliographique approfondie sur les réactions photocatalytique a montré que toutes les étapes du mécanisme global sont en réalité très complexes. Pour chaque étape, que ce soit l'absorption des photons, la création des charges, leur transfert, leur recombinaison ou leur réaction en surface, les paramètres d'influence sont nombreux et ne sont pas tous maîtrisés. Cette étude conforte l'idée qu'il est difficile, voire impossible, d'établir un modèle cinétique intrinsèque qui prennent en compte l'influence de toutes ces grandeurs. La solution consisterait alors à utiliser des lois cinétiques non-phénoménologiques, probablement suffisantes pour l'ingénieur mais sûrement insatisfaisantes pour le chercheur. Néanmoins, la connaissance intime de la physique des phénomènes en cause en photocatalyse peut constituer un facteur limitant des progrès incrémentaux voire des ruptures dans le design de procédés nouveaux comme celui faisant l'objet de ce travail.

Annexe B. Calcul de l'irradiation dans le réacteur à catalyseur en suspension – Code de calcul

```

function data = repartition_lumineuse_suspension(concentration,distance,filtre)
%-----
% Calcul de la répartition lumineuse pour le réacteur en suspension
%-----

%---Arguments d'entrée-----
% concentration en tio2 (mg/L)
% distance fond du réacteur - lampe (m)
% filtre laissant passer une certaine fraction
%-----

%Données des lampes
IO = 90; % irradiance à la surface de la lampe (W/m2)
RL = 0 014; % rayon de la lampe (m)
H = RL + distance; % distance axe de la lampe-fond du réacteur (m)

%Positions des lampes
xL = [-0 06 0 0 06]; % (m)
yL = [0 0 0]; % (m)
zL = [0 0 0]; % (m)

%Données du réacteur
D = 0 14; % diamètre du réacteur (m)
e = 0 25e-3/(3 1416*D^2/4); % épaisseur de solution (m)

%Définition du domaine selon les 3 axes
Z = linspace(-D/2,D/2,100);
dz = Z(2)-Z(1);
X = linspace(-D/2,D/2,100);
dx = X(2)-X(1);
Y = linspace(H-e,H,100);
I = zeros(length(X),length(Y),length(Z)); % matrice contenant les irradiances en chaque point (x,y,z)

%%Calcul de l'irradiance en chaque point de l'espace
for i=1:length(X)
for j=1:length(Y)
% Le système est invariant selon z
% Le points P est défini par les coordonnées (X(i),Y(j),Z(:))
%---Boucle sur les lampes
for n=1:length(xL)
%Détermination du point d'intersection N (xN,YN) de la droite (LiP) avec la surface
a = (Y(j)-yL(n))/(X(i)-xL(n)); % coefficient a
b = Y(j)-a*X(i); % coefficient b
yN = H-e; % ordonnée du point N
xN = (yN-b)/a; % abscisse du point N
dLN = ((xN-xL(n))^2+(yN-yL(n))^2)^0 5; % distance lampe - N
dLP = ((X(i)-xL(n))^2+(Y(j)-yL(n))^2)^0 5; % distance lampe - P
dNP = ((xN-X(i))^2+(yN-Y(j))^2)^0 5; % distance P - point N

IN(n) = RL*IO/dLN; % irradiance au point N (W/m2) pour la lampe n
epsilon_s = 730 * concentration; % coefficient d'extinction de la solution
IP(n) = IN(n)*dLN/dLP*exp(-epsilon_s*dNP); % irradiance au point P (W/m2) pour la lampe n
end
end
end

```

```

    l(i,j,:) = filtre*sum(IP);           % irradiance totale au point P (W/m2)
end
end

%%Calcul des intensité moyenne en surface et dans le volume

lxy = zeros(100,100);
lxz = zeros(100,100);
som_s = 0;
som_v = 0;
for i=1:100
    for j=1:100
        lxz(i,j)=l(i,1,j);           % irradiance à la surface du réacteur
        lxy(i,j)=l(i,j,50);         % irradiance dans le plan vertical au centre
        if X(i)^2+Z(j)^2<=D^2/4
            % calcul de Imoy en surface
            som_s = som_s + l(i,1,j)*dz*dx;
            % calcul de Imoy en volume
            som_v = som_v + mean(l(i,.,j))*dz*dx;
        end
    end
end
Imoy_s = som_s/(3 1416*D^2/4);       % irradiance moyenne à la surface du réacteur (W/m2)
Imoy_v = som_v/(3 1416*D^2/4);       % irradiance moyenne dans le volume du réacteur (W/m2)

data = [Imoy_s Imoy_v];             % Données de sortie

%%Représentation
figure(1)
clf
contourf(X,Z,lxz',10)
xlabel('x (m)')
ylabel('z (m)')
caxis([0 75 32]);
colorbar
hold on
plot(X,(D^2/4-X ^2) ^0.5,'k-',X,-(D^2/4-X ^2) ^0.5,'k-')

figure(2)
clf
contourf(X,Y,lxy',10)
xlabel('x (m)')
ylabel('y (m)')
caxis([0 75 32]);
colorbar

```

Annexe C. Calcul de l'irradiation dans le réacteur à catalyseur supporté – Code de calcul

```

function Imoyenne = repartition_lumineuse_supporte(epsilon_g,rayon,filtre)
%-----
% Calcul de la répartition lumineuse pour le réacteur supporté
%-----

%---Arguments d'entrée-----
% coefficient d'extinction du garnissage (m-1)
% rayon du réacteur (m)
% filtre laissant passer une certaine fraction
%-----

%Données des lampes
IO = 90; % irradiance à la surface de la lampe (W/m2)
RL = 0 014; % rayon lampe (m)
l = 0 10; % distance lampe-axe (m)

%Données du réacteur
coef_trans_pyrex = 0 95; % coefficient de transmission pour 3 mm d'épaisseur
R = rayon; % rayon du réacteur (m)

%positions des lampes
xL = [0 l*sin(3 1416/3) l*sin(3 1416/3) 0 -l*sin(3 1416/3) -l*sin(3 1416/3)]; % (m)
yL = [-l -l/2 l/2 l l/2 -l/2]; % (m)

%Définitions des domaines polaire et cartésien
dr = 5e-5;
[th,r] = meshgrid((0:1:360)*pi/180,0:dr:R);
[X,Y] = pol2cart(th,r);
n=size(X);
l=zeros(n(1),n(2)); % matrice contenant les irradiances en chaque point (x,y)
somme = 0;

%% Calcul de l'irradiation en chaque point du domaine
for i=1:n(1)
    for j=1:n(2)
        % Le système est invariant selon z
        x=X(i,j); % Abscisse du point P
        y=Y(i,j); % Ordonnée du point P
        IP=zeros(1,6); % irradiance au point P pour chacune des lampes
        %---Boucle sur les lampes
        for k=1:length(xL)
            dLP = ((xL(k)-x)^2+(yL(k)-y)^2)^0 5; % distance centre de la lampe – point P
            % Détermination du point d'intersection N (xN,yN) de la droite LiP et du cercle de rayon R /
            % Calcul de la distance P – N : dPN (m)
            if x==xL(k)
                xN=x;
                yN=yL(k)/abs(yL(k))*(R^2-xN^2)^0 5;
                dLN = ((xL(k)-xN)^2+(yL(k)-yN)^2)^0 5;
                dPN = ((xN-x)^2+(yN-y)^2)^0 5;
            elseif y==yL(k)
                yN=y;
                xN=xL(k)/abs(xL(k))*(R^2-yN^2)^0 5;
                dLN = ((xL(k)-xN)^2+(yL(k)-yN)^2)^0 5;
            end
        end
    end
end

```



```

    dPN = ((xN-x)^2+(yN-y)^2)^0.5;
elseif abs(x)<=5e-5 && abs(y)<=5e-5
    dLN = l-R;
    dPN = R;
else
    a=(y-yL(k))/(x-xL(k));
    b=y-a*x;
    delta=(2*a*b)^2-4*(a^2+1)*(b^2-R^2);
    % les deux solutions sont :
    XN(1)=(-2*a*b+delta^0.5)/(2*(a^2+1));
    XN(2)=(-2*a*b-delta^0.5)/(2*(a^2+1));
    YN=a*XN+b;
    DLN = ((xL(k)-XN) ^2+(yL(k)-YN) ^2) ^0.5;
    DPN = ((x-XN) ^2+(y-YN) ^2) ^0.5;
    % Test pour déterminer quelle est la bonne solution
    if r(i,j)==R
        if dLP>=l;
            [dPN,sol] = max(DPN);
        else
            [dPN,sol] = min(DPN);
        end
        elseif DLN(1) < dLP && DPN(1) < dLP
            sol = 1;
        elseif DLN(2) < dLP && DPN(2) < dLP
            sol = 2;
        end
        xN = XN(sol);
        yN = YN(sol);
        dLN = DLN(sol);
        dPN = DPN(sol);
    end
    IN(k)=I0*RL/dLN; % irradiance au point N (W/m2) pour la lampe k
    IP(k)=coef_trans_pyrex*IN(k)*dLN/dLP*exp(-epsilon_g*dPN); % irradiance au point P (W/m2), lampe k
end
l(i,j)=filtre*sum(IP); % Irradiance totale au point P (W/m2)
% Calcul de l'intégrale
if i<n(1) && j<n(2)
    somme = somme + l(i,j)*abs(r(i,j)-r(i+1,j+1))*3 1416/180*r(i,j);
end
end
end
Imoyenne = somme/(3 1416*R^2); % Irradiance moyenne sur la section (W/m2)
max(max(l)) % Irradiance maximum sur la section (W/m2)
min(min(l)) % Irradiance minimum sur la section (W/m2)

%% Représentation
figure(1)
clf
[C,h]=contourf(X,Y,l,40);
set(h,'LineStyle','none')
xlabel('x (m)')
ylabel('y (m)')
caxis([0 max(max(l))])
colorbar
title('Irradiance (W/m²)')

```

Annexe D. Dimensionnement d'un absorbeur

Dans cette partie, sont présentées les principales étapes du dimensionnement d'un contacteur pour l'absorption d'un composé organique volatil (COV) par de l'eau (Roustan, 2003). L'exemple pris ici est celui d'une colonne d'absorption à contre-courant. Dans une première partie, les données hydrodynamiques sont prises en compte pour calculer le diamètre de la colonne et la perte de charge. Ensuite, les capacités de transfert (coefficients de transfert et surface d'échange) sont considérées pour calculer la hauteur de la colonne en fonction de l'efficacité voulue.

Les données de départ sont :

- Le débit de gaz à épurer exprimé en débit volumique (Q_G en $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) ou en débit molaire (G en mol s^{-1})
- La teneur en COV du gaz à épurer exprimée en titre molaire (y_e) ou en concentration molaire (C_{G_e} en mol m^{-3})
- La teneur à atteindre en phase gaz (y_s ou C_{G_s}) ou l'efficacité d'absorption ($E_g = (y_e - y_s)/y_e$)
- La teneur en COV dans la phase liquide souvent proche de zéro exprimée en titre molaire (x_e) ou en concentration molaire (C_{L_e} en mol m^{-3})

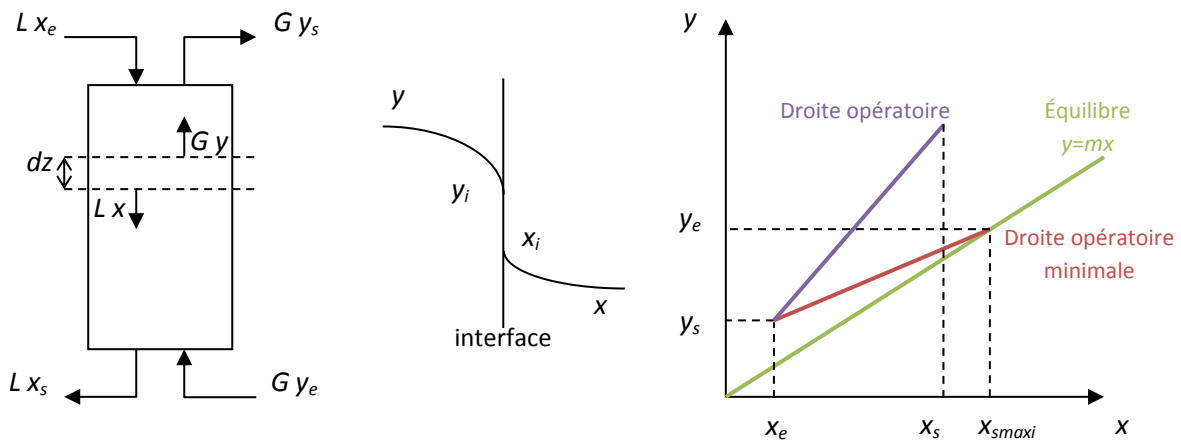


Figure D.1. Schéma de la colonne d'absorption à contre-courant.

D.1. Débit de liquide

Le bilan de matière global sur le système présenté sur la figure D.1 s'écrit :

$$Gy_e + Lx_e = Gy_s + Lx_s \quad (\text{E D.1})$$

Soit :

$$\frac{y_e - y_s}{x_s - x_e} = \frac{L}{G} \quad (\text{E D.2})$$

L'équation E D.2 définit la droite opératoire. Le débit minimal de liquide, L_{min} , est tel qu'en bas de colonne l'équilibre est atteint ($y_e = m x_{smaxi}$) (cf. figure D.1).

Ainsi :

$$L_{\min} = \frac{y_e - y_s}{y_e/m - x_e} G \quad (\text{E D.3})$$

Si l'absorption est réalisée avec un liquide propre ($x_e = 0$) et jusqu'à avoir une épuration élevée ($y_s \approx 0$), l'équation précédente se simplifie en $L_{\min} = m G$. Le débit de liquide doit être choisi supérieur à L_{\min} , généralement il est pris entre 1,2 et 2 L_{\min} .

D.2. Vitesse d'engorgement et diamètre de colonne

Le phénomène d'engorgement a lieu dans les colonnes à contre-courant lorsque la vitesse du gaz est trop importante et empêche l'écoulement par gravité de la phase liquide. Les conditions d'engorgement sont déterminées à partir d'abaques. Les diagrammes de Lobo (1945) et de Billet (1990) sont parmi les outils les plus utilisés pour prédire les conditions limites.

Par exemple pour un garnissage en vrac de facteur de garnissage F (m^{-1}), le diagramme de Lobo prédit (Lobo et al., 1945) :

$$Y = \frac{F}{g} \left(\frac{\rho_{eau}}{\rho_L} \right)^{0,2} \frac{\rho_G}{\rho_L} \left(\frac{\mu_L}{\mu_{eau}} \right)^{0,2} U_{Geng}^2 \quad (\text{E D.4})$$

Avec :

$$Y = \exp(-4X^{0,25}) \text{ si } 0,02 \leq X \leq 4 \quad (\text{E D.5})$$

$$Y = 0,684 \exp(-3,61X^{0,286}) \text{ si } 4 \leq X \leq 10 \quad (\text{E D.6})$$

$$X = \frac{L_M}{G_M} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}} \quad (\text{E D.7})$$

Où g vaut $9,81 \text{ m s}^{-2}$, ρ_{eau} , ρ_L et ρ_G sont les masses volumiques respectives de l'eau, de la phase liquide et de la phase gazeuse en kg m^{-3} , μ_{eau} et μ_L sont les viscosités dynamiques de l'eau et de la phase liquide en $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivement, L_M et G_M sont les débits massiques spécifiques de la phase liquide et de la phase gazeuse en $\text{kg s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ et U_{Geng} est la vitesse de la phase gazeuse provoquant l'engorgement en m s^{-1} .

Après avoir déterminé la vitesse d'engorgement, le diamètre de la colonne, D_c , est ajusté pour se situer entre 60 et 80 % de l'engorgement :

$$D_c = \sqrt{\frac{4Q_G}{\pi U_{Gréel}}} \quad (\text{E D.8})$$

Avec $0,6 U_{Geng} \leq U_{Gréel} \leq 0,8 U_{Geng}$. De plus, pour éviter les écoulements préférentiels, le rapport diamètre de colonne sur diamètre d'un élément de garnissage doit être compris entre 10 et 80.

D.3. Perte de charge

Il existe différentes corrélations pour le calcul de la perte de charge par unité de longueur $\Delta P/Z$ (Pa m^{-1}). Par exemple, la formule de Prah (1969) donne :

$$\frac{\Delta P}{Z} = \frac{12X + 6}{0,001224C} \quad (\text{E D.9})$$

Avec

$$C = \frac{1}{0,36Y_{réel}} - 35X - 3 \quad (\text{E D.10})$$

Où X et $Y_{réel}$ sont calculés avec les formules de Lobo. Les travaux de Leva (1953) et Robbins (1991) permettent de calculer le perte de charges à partir de la seule donnée du facteur de garnissage.

$$\frac{\Delta P}{Z} = \frac{\gamma G_M^2}{\rho_G} \exp\left(\frac{2,3026\beta L_M}{\rho_L}\right) \quad (\text{E D.11})$$

Avec

$$\frac{\beta}{\sqrt{F}} = 0,00435 \text{ s m}^{-1/2} \quad (\text{E D.12})$$

$$\frac{\gamma}{F} = 0,668 \quad (\text{E D.13})$$

D.4. Test du taux de mouillage et surface mouillée

Le débit de liquide doit être assez important pour recouvrir la plus grande partie du garnissage. Cependant un débit trop élevé va réduire la surface d'échange. Le taux de mouillage doit se situer dans la gamme suivante (Morris et Jackson, 1974) :

$$2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \leq \frac{L_M}{a\rho_L} \leq 20 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (\text{E D.14})$$

Où a est la surface spécifique du garnissage ($\text{m}^2 \text{ m}^{-3}$). Si le taux de mouillage n'est pas compris dans cette gamme, il faut modifier le choix du garnissage. Le transfert de matière a lieu uniquement sur la partie du garnissage qui est mouillée. Elle est notée a_0 .

D.5. Hauteur de garnissage

On a montré précédemment (cf. § 1.4.3.2) que le flux transféré peut s'exprimer avec les coefficients de transfert locaux ou avec les coefficients de transfert globaux. Ce flux est utilisé pour écrire le bilan de matière différentiel. Ensuite, l'expression de la hauteur de colonne est obtenue par l'intégration du bilan de matière différentiel sur une des phases. Dans le tableau D.1, les quatre expressions possibles de la hauteur de colonne sont regroupées dans le cas d'une colonne d'absorption à contre-courant.

		Coefficients de transfert	
		Locaux	Globaux
Côté liquide	Expression du flux transféré	$\phi = k_L^0 (x_i - x)$	$\phi = K_L^0 (x^* - x)$
	Expression du bilan différentiel	$-Ldx = k_L^0 (x_i - x) a_0 \Omega dz$	$-Ldx = K_L^0 (x^* - x) a_0 \Omega dz$
	Intégration du bilan	$Z = \frac{L}{\Omega k_L^0 a_0} \times \int_{x_e}^{x_s} \frac{dx}{x_i - x}$ $Z = HUT_L \times NUT_L$	$Z = \frac{L}{\Omega K_L^0 a_0} \times \int_{x_e}^{x_s} \frac{dx}{x^* - x}$ $Z = HUT_{0L} \times NUT_{0L}$
Côté gaz	Expression du flux transféré	$\phi = k_G^0 (y - y_i)$	$\phi = K_G^0 (y - y^*)$
	Expression du bilan différentiel	$-Gdy = k_G^0 (y - y_i) a_0 \Omega dz$	$-Gdy = K_G^0 (y - y^*) a_0 \Omega dz$
	Intégration du bilan	$Z = \frac{G}{\Omega k_G^0 a_0} \times \int_{y_s}^{y_e} \frac{dy}{y - y_i}$ $Z = HUT_G \times NUT_G$	$Z = \frac{G}{\Omega K_G^0 a_0} \times \int_{y_s}^{y_e} \frac{dy}{y - y^*}$ $Z = HUT_{0G} \times NUT_{0G}$

Tableau D.1. Expression de la hauteur de colonne à partir des bilans de matière dans chaque phase.

Le facteur d'absorption, A , et l'efficacité d'absorption, E_G , sont définis par :

$$A = \frac{L}{Gm} \quad (\text{E D.15})$$

$$E_G = \frac{y_e - y_s}{y_e} \quad (\text{E D.16})$$

Dans le cas où les solutions sont diluées et les débits constants le long de l'échangeur, le paramètre NUT_{0G} peut s'exprimer en fonction des titres en entrée et sortie. Selon que les phases sont considérées comme en écoulement piston ou parfaitement mélangées, les expressions des NUT_{0G} à contre-courant sont les suivantes :

- Deux phases en écoulement piston :

$$NUT_{0G} = \frac{A}{A-1} \ln \left(\frac{A-E_G}{A(1-E_G)} \right) \quad (\text{E D.17})$$

- Phase liquide parfaitement mélangée, phase gazeuse piston :

$$NUT_{0G} = \ln \left(\frac{A-E_G}{A-E_G-AE_G} \right) \quad (\text{E D.18})$$

- Deux phases parfaitement mélangées :

$$NUT_{0G} = \frac{AE_G}{A-E_G-AE_G} \quad (\text{E D.19})$$

La colonne expérimentale présentée au paragraphe 6.1.3 est testée dans différentes conditions de débit. Dans chacun des cas, connaissant Z et NUT_{0G} , le produit $K_G^0 \times a_0$ est calculé et comparé au résultat prédit par les corrélations de la littérature. Dans le tableau suivant, sont regroupées des corrélations pour le calcul des coefficients de transfert locaux et de la surface mouillée.

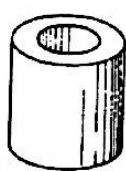
Calcul du coefficient de transfert local côté gaz		
(Onda et al., 1968)	$k_G = 5,23 Re_G^{0,7} Sc_G^{1/3} \frac{D_G}{ad_p^2}$	
(Shulman et al., 1955)	$k_G = 1,195 u_G \left(\frac{d_p \rho_G u_G}{\mu_G (1-\varepsilon)} \right)^{-0,36} Sc_G^{-2/3}$	
(van Krevelen et al., 1947)	$k_G = 0,2 \frac{D_G}{d_p} Re_G^{0,8} Sc_G^{1/3}$	
(Shulman et DeGouff, 1952)	$k_G = 0,0137 (\rho_G u_G)^{0,65} Sc_G^{-2/3}$	
(Piché et al., 2003)	$k_G = f(Re_G, Fr_G, Sc_G, \chi)$	
Calcul de la surface efficace		
(Onda et al., 1968)	$\frac{a_0}{a} = 1 - \exp\left(-1,45 (\sigma_c / \sigma_L)^{0,75} Re_L^{0,1} Fr_L^{-0,05} We_L^{0,2}\right)$	
(Shulman et al., 1955)	$\frac{a_0}{a} = 0,24 (L_M / G_M)^{0,25}$	
(Kolev, 1976)	$\frac{a_0}{a} = 0,583 Eö^{0,49} Fr_L^{0,196} (ad)^{0,42}$	
(Puranik et Vogelpohl, 1974)	$\frac{a_0}{a} = 1,045 Re_L^{0,041} We_L^{0,133} (\sigma_L / \sigma_c)^{-0,182}$	
(Bravo et Fair, 1982)	$\frac{a_0}{a} = 3,79 (\sigma_L^{0,5} / Z^{0,4}) (Ca_L Re_G)^{0,392}$	$Re_G = \frac{6G_M}{a\mu_G}$
(Weisman et Bonilla, 1950)	$\frac{a_0}{a} = 0,54 G_M^{0,31} L_M^{0,07}$	
Nombres adimensionnels		
$Re_G = \frac{G_M}{a\mu_G} \quad Sc_G = \frac{\mu_G}{\rho_G D_G} \quad Fr_G = \frac{au_G^2}{g} \quad \chi = \frac{u_G}{u_L} \sqrt{\frac{\rho_G}{\rho_L}}$ $Re_L = \frac{L_M}{a\mu_L} \quad Fr_L = \frac{L_M^2 a}{g\rho_L^2} \quad We_L = \frac{L_M^2}{\rho_L \sigma_L a} \quad Ca_L = \frac{\mu_L L_M}{\rho_L \sigma_L} \quad Eö = \frac{\rho_L g}{a^2 \sigma_L}$		
où σ_c et σ_L sont les tensions superficielles du garnissage et du liquide en $N m^{-1}$, d_p est la dimension caractéristique d'un élément de garnissage en m, D_L et D_G sont les coefficients de diffusion moléculaire du composé dans la phase liquide et dans la phase gazeuse en $m^2 s^{-1}$.		

Tableau D.2. Corrélations pour le calcul du coefficient de transfert local côté gaz et de la surface spécifique efficace.

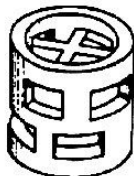
D.6. Facteur de garnissage

Le facteur de garnissage est un paramètre important pour le choix d'un type de garnissage. Ce facteur intervient notamment dans les calculs de la vitesse d'engorgement et de la perte de charge. Les facteurs de garnissage pour quelques garnissages en vrac usuels sont donnés dans le tableau D.3.

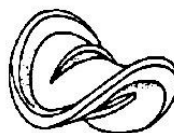
d (m)	0,006 35	0,012 7	0,015 9	0,019 1	0,025 4	0,038 1	0,050 8	0,076 2	0,088 9	0,101 6
d (in)	1/4	1/2	5/8	3/4	1	1 1/2	2	3	3 1/2	4
<i>Anneaux Raschig</i>										
Céramiques	e (m)	0,001 6	0,002 4	0,002 4	0,003 2	0,004 8	0,006 4	0,009 5		0,009 5
	a (m ² m ⁻³)	710	370	240	190	120	92	62		46
	F (m ² m ⁻³)	5 250	2 000	840	510	310	215	120		
	ε	0,62	0,64	0,72	0,74	0,68	0,74	0,75		0,8
	N (m ⁻³)	3,02· 106	378 000	109 000	47 700	13 500	5 800	1 700		700
	ρ (kg m ⁻³)	960	880	800	670	740	660	590		589
Acier	e (m)			0,001 6	0,001 6	0,001 6	0,001 6	0,001 6		
	a (m ² m ⁻³)			245	185	130	95	66		
	F (m ² m ⁻³)			730	450	270	187	105		
	ε			0,8	0,86	0,9	0,92	0,95		
	N (m ⁻³)			111 000	46 300	14 100	5 900	1 800		
	ρ (kg m ⁻³)			1 500	1 140	785	590	400		
<i>Anneaux Pall</i>										
Céramiques	e (m)				0,003 1	0,004 6	0,005 1		0,007 6	
	a (m ² m ⁻³)				220	154	125		75	
	F (m ² m ⁻³)				278	158	112		58	
	ε				0,73	0,76	0,78		0,8	
	N (m ⁻³)				47 700	13 500	5 800		1 500	
	ρ (kg m ⁻³)				640	575	545		480	
Acier	a (m ² m ⁻³)			341	205	130	115		92	
	F (m ² m ⁻³)			230	157	92	66		53	
	ε			0,92	0,94	0,95	0,96		0,97	
	N (m ⁻³)			210 000	49 600	13 000	6 040		1 170	
	ρ (kg m ⁻³)			592	480	415	385		270	
	Plastiques	a (m ² m ⁻³)			340	205	130	100		85
F (m ² m ⁻³)				310	170	105	82		52	
ε				0,87	0,9	0,91	0,92		0,92	
N (m ⁻³)				214 000	50 100	13 600	6 360		1 170	
ρ (kg m ⁻³)				116	88	76	72		68	
<i>Selles de Berl</i>										
Céramiques	a (m ² m ⁻³)	900	465	285	250	150	105			
	F (m ² m ⁻³)	2 950	790	555	360	215	150			
	ε	0,60	0,62	0,66	0,68	0,71	0,72			
	N (m ⁻³)	3 780 000	590 000	176 500	77 000	22 800	8 800			
	ρ (kg m ⁻³)	900	865	785	720	640	625			
<i>Selles Intalox</i>										
Céramiques	a (m ² m ⁻³)	984	625	335	255	195	118	92		
	F (m ² m ⁻³)	2 380	660	475	320	170	130	70		
	ε	0,75	0,78	0,73	0,77	0,8	0,79	0,8		
	N (m ⁻³)	4 150 000	730 000	199 000	84 000	25 000	9 400	1 870		
	ρ (kg m ⁻³)	865	720	705	675	670	760	590		



Anneaux Raschig



Anneaux Pall



Selles de Berl



Selles intalox

Tableau D.3. Caractéristiques des garnissages en vrac usuels (d dimension du garnissage, a surface volumique, e épaisseur de paroi, F facteur de garnissage, ε porosité, N nombre d'éléments par unité de volume, ρ masse volumique apparente) (Roustan et al., 1999).

Liste des publications

Brevet :

Gérardin F., André J.-C., Cloteaux A. et Faure M. (2012), « Procédé et dispositif de traitement de polluant chlorés par photocatalyse », France, n°105

Articles de revue :

Cloteaux A., Gérardin F. et Midoux N. (2011), « Numerical simulation and modelling of a typical swimming pool for disinfection by-product assessment », pp. 117-127.

Cloteaux A., Gérardin F. et Midoux N. (2013), « Influence of Swimming Pool Design on Hydraulic Behavior: A Numerical and Experimental Study », *Engineering*, vol. 05, n°05, pp. 511-524.

Gérardin F., Cloteaux A., Guillemot M., Faure M. et André J.-C. (2013), « Photocatalytic Conversion of Gaseous Nitrogen Trichloride into Available Chlorine-Experimental and Modeling Study », *Environmental Science & Technology*, vol. 47, n°9, pp. 4628-4635.

Cloteaux A., Gérardin F., Thomas D., Midoux N. et André J.-C. (2014), « Fixed bed photocatalytic reactor for formaldehyde degradation: Experimental and modeling study », *Chemical Engineering Journal*, vol. 249, pp. 121-129.

Cloteaux A., Gérardin F., Thomas D., André J.-C. et Midoux N. (2014), « Dégradation du méthanal en solution par photocatalyse TiO_2/UV », *L'actualité chimique*, n°390, pp. 60-62.

Gérardin F., Cloteaux A. et Midoux N. (2015), « Modeling of variations in nitrogen trichloride concentration over time in swimming pool water », *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 94, pp. 452-462.

Articles de colloque :

Cloteaux A., Gérardin F. et Midoux N. (2011), « Numerical simulation and modelling of a typical swimming pool for disinfection by-product assessment », pp. 117-127.

Cloteaux A., Gérardin F., Thomas D., André J.-C. et Midoux N. (2013), « Simulation numérique pour l'évaluation a priori de l'efficacité d'un épurateur autonome dans un bureau - Application au cas du formaldéhyde », *Récents Progrès en Génie des Procédés*, pp. 156.

Participation à des congrès :

2009 – Journées de printemps du groupe français de photochimie, photophysique et photosciences (GFP2P), Nancy, France. Communication par affiche.

2011 – 4th International Conference Swimming Pool and Spa, Porto, Portugal. Communication par affiche.

2013 – 5th International Conference Swimming Pool and Spa, Rome, Italie. Communication orale.

2013 – XIV^{ème} congrès SFGP 2013, Lyon, France. Communication orale.

2014 – 4^{ème} colloque recherche de la fédération Gay-Lussac, La chimie et la ville de demain, Paris, France. Communication par affiche.

2014 – 8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis : Environmental Applications, Thessalonique, Grèce. Communication orale.

CONCEPTION, MODÉLISATION ET RÉALISATION D'UN PROCÉDÉ D'ÉLIMINATION DU FORMALDÉHYDE DANS L'AIR INTÉRIEUR

Dans l'air intérieur, de nombreux composés organiques volatils sont présents, parmi lesquels le formaldéhyde, composé cancérigène. Sa présence dans l'air intérieur s'explique par son utilisation abondante dans les matériaux d'ameublement et de décoration. L'objectif est de concevoir un procédé d'épuration, propre, sûr et capable d'éliminer le formaldéhyde de l'air intérieur.

Le choix s'est tourné vers un épurateur d'air autonome. Afin de protéger les utilisateurs, le dispositif doit piéger et dégrader complètement les polluants de l'air sans émettre de sous-produits. L'absorption a été choisie comme méthode de piégeage et la photocatalyse comme technique de dégradation.

L'épurateur pilote couplant absorption et photocatalyse a été testé en laboratoire et un modèle a été construit pour prédire son efficacité à dégrader en continu le formaldéhyde. L'épurateur dimensionné pour une situation réelle se révèle avoir un encombrement réduit, compatible avec son installation dans un bureau.

Mots-clés : Formaldéhyde, air intérieur, secteur tertiaire, photocatalyse, absorption.

DESIGN, MODELING AND DEVELOPMENT OF A PROCESS FOR REMOVING FORMALDEHYDE IN INDOOR AIR

In indoor air, many volatile organic compounds are present, including formaldehyde. The presence of this carcinogenic compound in indoor air is due to its abundant use in furniture and decoration materials. The objective of this work is to design a purification device, clean, safe and capable of removing formaldehyde from indoor air.

The choice turned to a stand-alone air purifier. To protect users, the device must trap and completely degrade air pollutants without emitting by-products. Absorption was chosen as trapping method and photocatalysis as degradation technique.

The cleaner coupling absorption and photocatalysis has been tested in the laboratory and a model was built to predict its efficiency to continuously degrade formaldehyde. The purifier designed for a real situation appears to have a small volume. An efficient, compact, quiet and attractively designed device is an advantage for this air purification solution is accepted and adopted by users.

Keywords: Formaldehyde, indoor air, service sector, photocatalysis, absorption.