

La photocatalyse pour dépolluer l'air intérieur

Marc J. Ledoux La photocatalyse pour dépolluer l'air intérieur

Marc J. Ledoux est directeur de recherche au CNRS au Laboratoire des matériaux, surfaces et procédés pour la catalyse (LMSPC), unité mixte de l'Université de Strasbourg et du CNRS, et co-fondateur du Laboratoire européen associé European laboratory for catalysis and surface sciences (ELCASS). Il a dirigé le département Chimie du CNRS de 2004 à 2006, puis la Direction de la politique industrielle du CNRS de 2006 à 2010.

Les chimistes interviennent sur le contrôle de la pollution de l'air dans les bâtiments, en aidant les Pouvoirs publics à mettre en place des réglementations destinées à protéger les citoyens et à améliorer la qualité sanitaire des matériaux de construction et de décoration (voir les **Chapitres de J.-M. Michel** et de **V. Pernelet-Joly**).

D'un côté, ils définissent les mesures à prendre en amont pour éviter la présence de matériaux émissifs de composés organiques volatils dans nos bâtiments, d'un autre, ils développent des techniques pour assainir l'air pollué à l'intérieur des bâtiments. Une mé-

thode de choix fait appel à la photocatalyse, qui fait l'objet de ce chapitre.

1 À quels types de polluants avons-nous affaire ?

À quels types de composés s'attaque-t-on pour dépolluer l'air intérieur ? Il existe deux grandes familles de polluants, les polluants chimiques (organiques et inorganiques) et les polluants biologiques.

1.1. Les polluants chimiques

Depuis que la composition de l'air intérieur fait l'objet d'études approfondies, on

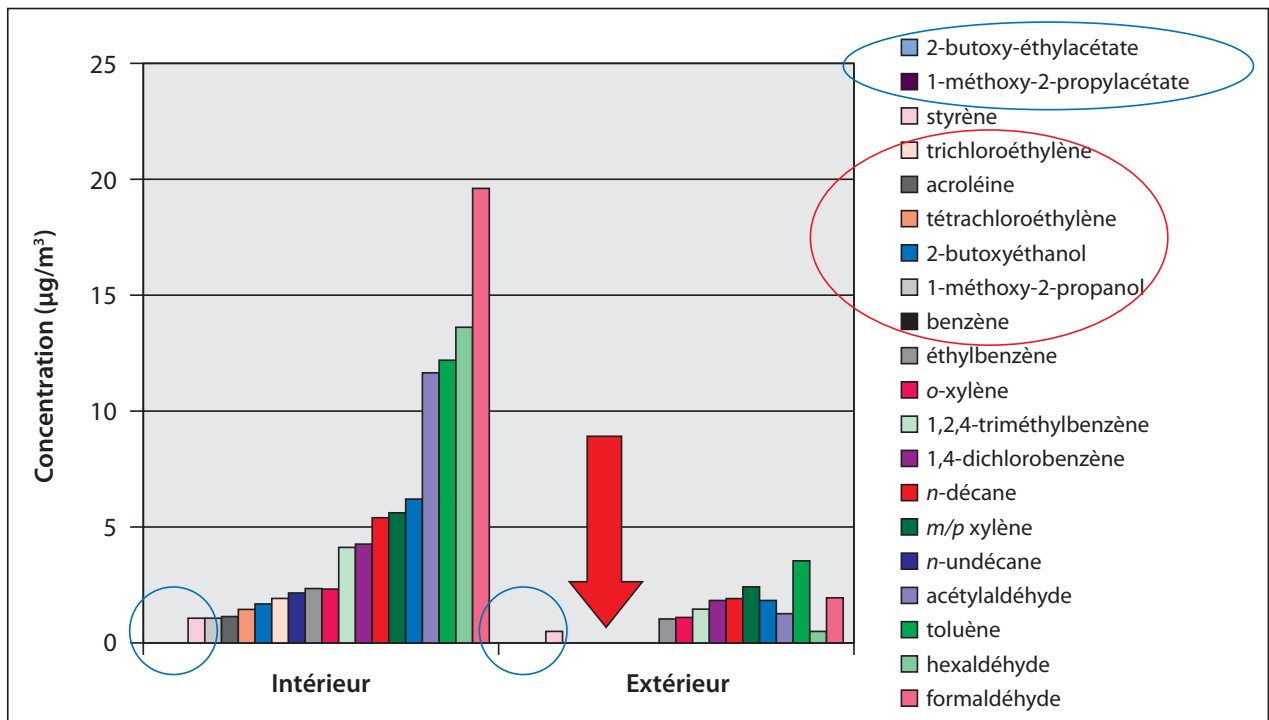


Figure 1

Dès que l'on entre dans les bâtiments, on est confronté à une nouvelle famille de polluants, plus nombreuse et plus abondante qu'à l'extérieur. Sont entourés en rouge des composés trouvés dans l'air intérieur et absents à l'extérieur.

réalise l'importance de la pollution par les composés organiques volatils (COV). Classe importante et nouvelle puisque jusqu'à présent, on n'a jamais mesuré dans l'atmosphère extérieure une aussi grande variété de composés, et à des concentrations aussi élevées : ceci fait ressortir que l'air intérieur des bâtiments est plus pollué que l'air extérieur, tout au moins par ces polluants chimiques (Figure 1). Un chiffre très représentatif est celui du formaldéhyde, polluant détecté dans la totalité des logements français : sa concentration est multipliée par dix dès que l'on entre dans un bâtiment (étude réalisée par l'OQAI ; voir le Chapitre de V. Pernelet-Joly).

Les autres polluants chimiques sont des molécules inorganiques telles que le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote comme le monoxyde d'azote NO, qui peut très vite remplir la cuisine

si l'on utilise des plaques de cuisson au gaz ou un chauffe-eau au gaz. Citons également le radon, un gaz radioactif surtout présent dans des régions granitiques, volcaniques et uranifères telles que la Bretagne, le Massif Central, les Vosges et la Corse, et qui est dû à la radioactivité naturelle de certaines roches, voire même du béton des bâtiments. Il n'existe pour l'instant aucun procédé pour éliminer ce gaz toxique, et la seule chose à faire est d'ouvrir les fenêtres... ce qui est évidemment coûteux en énergie. Notons qu'à côté des COV, la matière particulaire est aussi à prendre en considération car elle peut être un efficace vecteur de pollution chimique.

1.2. Les polluants biologiques

Il existe par ailleurs des polluants biologiques – virus, bactéries, moisissures ou encore des acariens et

Tableau 1

Les polluants biologiques comprennent les virus, bactéries, mycobactéries, moisissures présents dans les aérosols nosocomiaux, ainsi que les excréments d'acariens et allergènes issus d'animaux.

Source : Centers for Disease Control and Prevention (CDC Atlanta).

Nom	Cas/an	Nom	Cas/an
Virus Influenza A	2 000 000	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> (-)	2 626
Virus de la rougeole	500 000	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (-)	1 488
<i>Streptococcus pneumoniae</i> (+)	500 000	<i>Legionella pneumophila</i> (-)	1 163
<i>Streptococcus pyogenes</i> (+)	213 962	<i>Haemophilus influenzae</i> (-)	1 162
Virus syncytial respiratoire	75 000	<i>Histoplasma capsulatum</i> (fs)	1 000
Virus de la varicelle Zoster	46 016	<i>Aspergillus</i> (fs)	666
Virus Parainfluenza	28 900	<i>Serratia marcescens</i> (-)	479
<i>Mycobacterium tuberculosis</i>	20 000	<i>Acinetobacter</i> spp. (-)	147
<i>Bordella pertussis</i> (-)	6 564	<i>Corynebacterium diphtheriae</i> (-)	10
Virus Rubella	3 000	SARS virus	10
<i>Staphylococcus aureus</i> (+)	2 750		

allergènes – que l'on détecte régulièrement dans les aérosols des maisons et des hôpitaux. Une étude réalisée par le CDC d'Atlanta (Center for Disease Control and Prevention) a consisté à mesurer pendant une année les occurrences de maladies nosocomiales contractées dans des hôpitaux, par suite de la présence de ces polluants biologiques. Arrive en premier la grippe, avec deux millions de cas, devant la rougeole. Outre les maladies infectieuses, on relève des cas d'allergie dus aux excréments d'acariens ou à la présence d'animaux (**Tableau 1**).

De quelles armes disposons-nous aujourd'hui pour éliminer ces multiples polluants, qu'ils soient biologiques ou chimiques ?

2 La photocatalyse pour dépolluer et désinfecter l'air

2.1. Le principe de la photocatalyse et ses avantages pratiques

On qualifie aujourd'hui la photocatalyse de « remède miracle » pour dépolluer l'air, bien que cette technique soit connue de longue date. Il est basé sur le principe suivant : de la lumière émise par une source active la surface d'un matériau semi-conducteur¹,

1. Un semi-conducteur est un matériau possédant les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique est suffisamment importante. Sa conductivité est donc intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants.

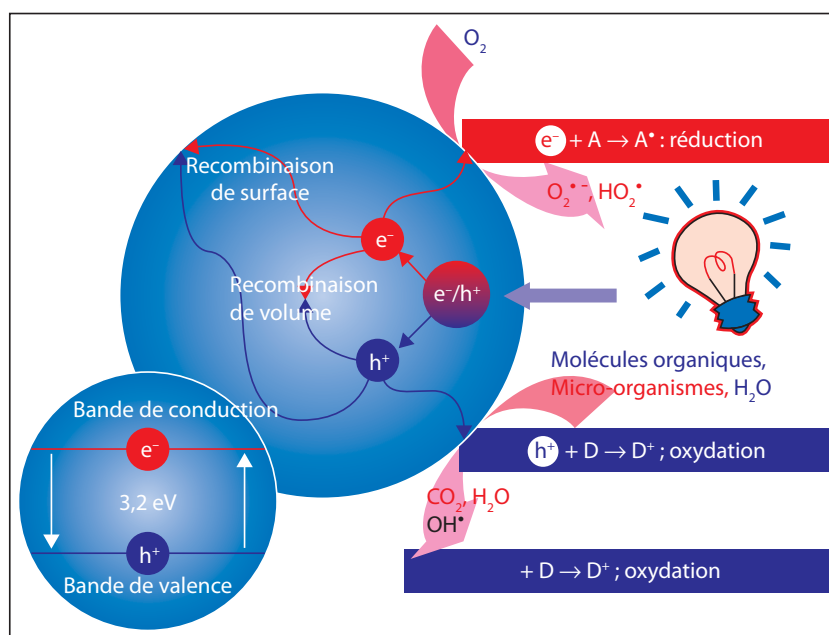


Figure 2

Le principe de la photocatalyse. Lorsqu'un photon de lumière percute le matériau, il crée un électron et un « trou » qui migrent vers la surface pour provoquer des réactions d'oxydation, dégradant les polluants chimiques et biologiques par photo-oxydation.

généralant alors une paire électron-« trou ». Ces deux entités vont migrer de différentes manières : soit elles se recombinent et cela ne produit aucun effet, soit elles se dirigent vers la surface du matériau, qui devient alors le lieu de réactions très vives d'oxydation et de réduction (Figure 2). Ces réactions génèrent, à partir du dioxygène de l'air, des entités superoxydantes qui vont pouvoir attaquer violemment les COV, lesquels vont finir par se décomposer principalement en CO_2 et en H_2O , ou attaquer les micro-organismes (virus, bactéries...), qui vont mourir par suite de la destruction de leurs membranes.

La photocatalyse étant un procédé physique, il n'est pas nécessaire d'utiliser un produit désinfectant comme le phénol, autrement abondamment utilisé dans les hôpitaux. Dans la mise en œuvre du procédé, l'air intérieur, qu'il soit celui d'une voiture, d'un autobus, d'un avion ou

d'un hôpital, passe à travers un appareil qui le purifie sans générer de produit dangereux. Le côté « miraculeux » de ce procédé de dépollution de l'air est sa grande simplicité : il peut fonctionner en continu même en présence d'êtres vivants (hommes ou animaux), à température ambiante et avec très peu d'énergie, un simple appareil dimensionné pour désinfecter une pièce entière consommant moins de cent watts.

2.2. Choisir le matériau et le rayonnement actif

Le matériau utilisé en photocatalyse est généralement de l'oxyde de titane TiO_2 . La Figure 3 représente le spectre de la lumière solaire et les régions du spectre dans lesquelles ce matériau absorbe les rayonnements et devient photoactif. Il absorbe la lumière ultraviolette du spectre des UV-C, et pour la forme rutile jusqu'aux UV-A et même jusqu'au bleu.

Les UV-A suffisent pour photoactiver l'oxyde de titane. Les UV-C, souvent recommandés car plus énergétiques et donc germicides, ne sont en fait pas dénués de danger. S'ils sont producteurs d'ozone, et comme tels dépolluants, ils sont aussi très mutagènes. La probabilité existe pour qu'à côté des bactéries qu'ils auront détruites, d'autres aient muté et soit devenues dangereuses : les gains en destruction de polluants peuvent être anéantis par l'apparition de polluants plus dangereux. Une normalisation rigoureuse doit donc être adoptée pour interdire l'utilisation des UV-C dans ces appareils.

Au *Laboratoire des matériaux, surfaces et procédés pour la catalyse* de Strasbourg, des équipes travaillent sur un nouveau matériau : de l'oxyde de titane dopé avec de l'oxyde de tungstène (WO_3), qui peut absorber jusqu'au vert. Un tel développement permettrait l'utilisation directe de la lumière solaire sans avoir recours à la lumière artificielle.

3 Place à l'expérience en photocatalyse

Le procédé de photocatalyse doit être validé en laboratoire pour chaque polluant considéré. On place un appareil de photocatalyse dans une chambre qui simule une pièce d'habitation (**Figure 4A**), à l'intérieur de laquelle on injecte un certain nombre de produits dont on mesure l'évolution. La **Figure 4B** montre une chambre de test dit « labo P2 » utilisée pour les tests biologiques.

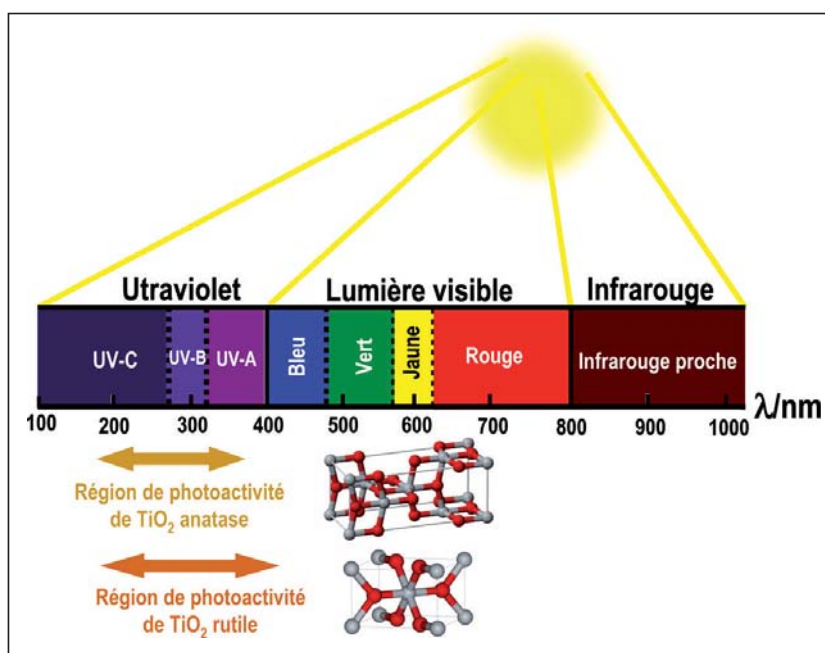


Figure 3

Spectre de la lumière solaire : les fréquences (en λ/nm) vont de l'infrarouge à l'ultraviolet (UV) en passant par le rayonnement visible. Les rayonnements deviennent de plus en plus énergétiques à mesure que l'on s'approche des ultraviolets. En irradiant de l'oxyde de titane dans ces régions, ce matériau devient photoactif et peut être utilisé en photocatalyse pour dépolluer l'air.

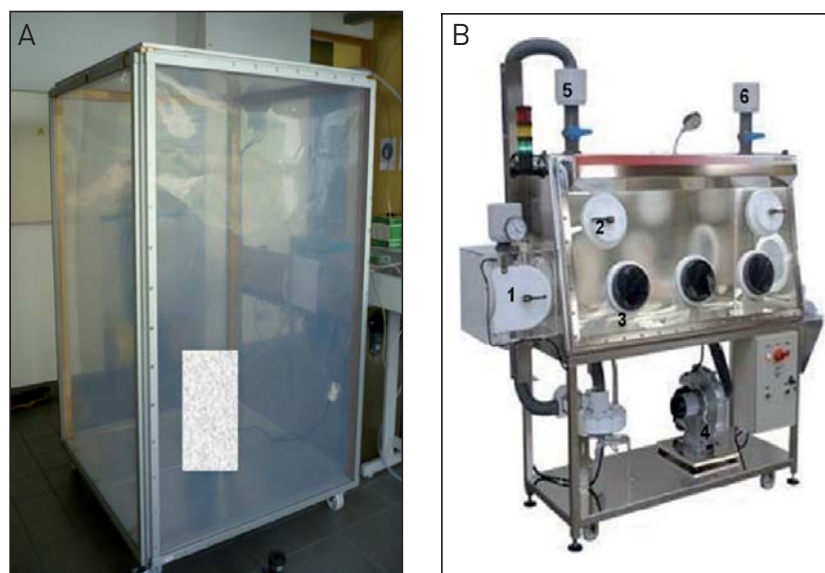


Figure 4

Chambres de test et de validation : test chimique (A) et test biologique (B).

3.1. Cibler des polluants inorganiques

Une série de tests a été réalisée sur la destruction du monoxyde de carbone. Le meilleur catalyseur trouvé a été un alliage palladium/platine sur dioxyde de titane

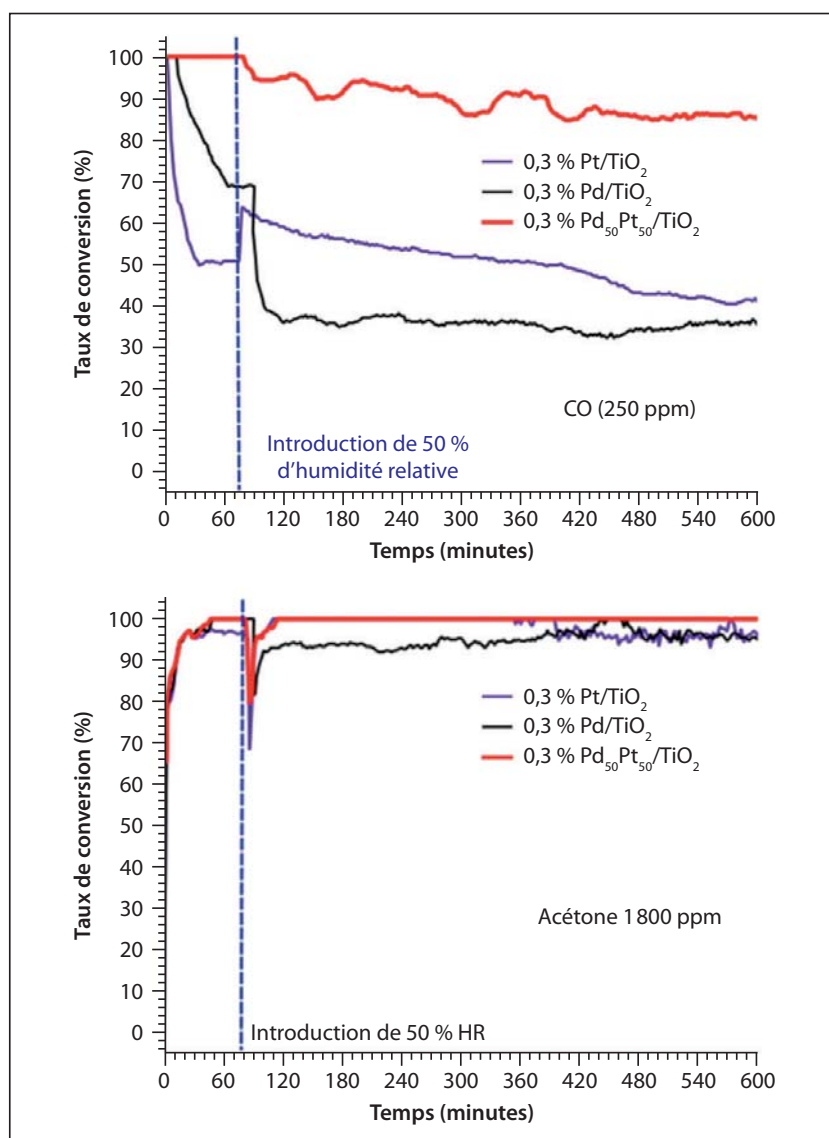


Figure 5

Photo-oxydation du monoxyde de carbone sur le catalyseur PdPt/TiO₂ (100 mg), à pression normale, avec un débit de 200 cm³/min.

On observe l'élimination totale du CO en atmosphère sèche, et près de 90 % en atmosphère humide sur le catalyseur optimisé, tandis que l'acétone est complètement éliminée.

(PdPt/TiO₂) ; une très faible quantité (0,3 % de PdPt : 50/50) a suffi pour photo-oxyder la totalité de ce gaz en atmosphère sèche. Afin de reproduire l'atmosphère humide que l'on trouve dans la plupart des maisons, on a introduit entre 50 et 70 % d'humidité, et les résultats restent encore satisfaisants, avec 90 % de destruction du monoxyde de carbone (**Figure 5**). Il est intéressant de noter qu'au cours des mêmes expériences, les mesures de concentrations d'acétone dans l'air ont montré que cette molécule organique est totalement dégradée, ce qui prouve

qu'avec un appareil unique et des conditions uniques, on peut s'attaquer à plusieurs types de polluants à la fois !

3.2. Cibler des composés organiques volatils (COV)

Des expériences ont été réalisées sur la méthyléthylcétone (MEC), un des COV les plus stables, très difficile à détruire. Les tests ont été effectués dans la chambre représentée sur la **Figure 4A**. Avec un appareil miniaturisé, 80 % de la MEC sont détruits après 1h30 de fonctionnement (**Figure 6**).

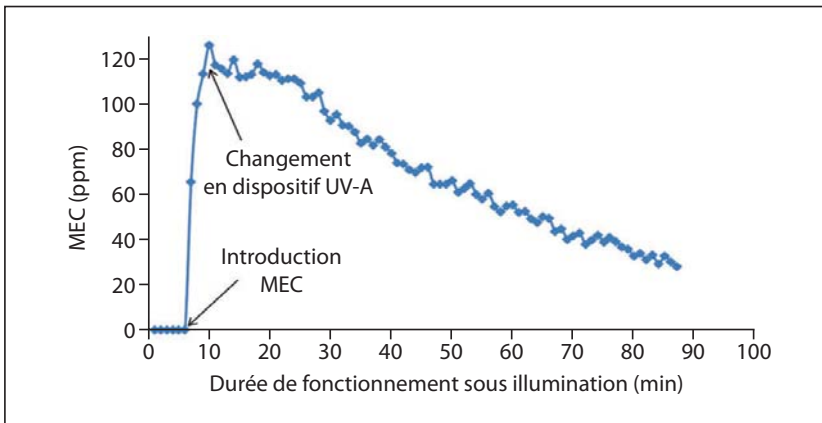


Figure 6

Photo-oxydation de la méthyléthylcétone (MEC) à 120 ppm en recirculation (150 m³/h), avec 50 % d'humidité relative.

Un travail important de mise au point du procédé a été mené sur les appareils de dépollution pour concilier au niveau du catalyseur à la fois une interaction importante des molécules diluées dans l'air (efficacité des chocs molécules-surface du catalyseur) et un éclairage maximum pour augmenter le nombre de sites photoactivés à la surface du catalyseur (efficacité d'activation) (voir la **Figure 2**). Ces deux exigences sont contradictoires car pour assurer un éclairage important, il faut ouvrir au maximum la structure macroscopique du catalyseur, mais pour optimiser le nombre de chocs, il faut resserrer cette structure, ce qui entraîne aussi une perte de charge non désirée. Cette optimisation des deux contraintes a permis de réussir la destruction efficace de la méthyléthylcétone, même aux doses extrêmement faibles qui correspondent au fonctionnement en continu des appareils de dépollution, les polluants étant détruits au fur et à mesure de leur émission dans l'air (**Figure 6**). Il faut par ailleurs rappeler que l'on est ici en conditions cinétiques défavorables car la vitesse de réaction dépend aussi de la

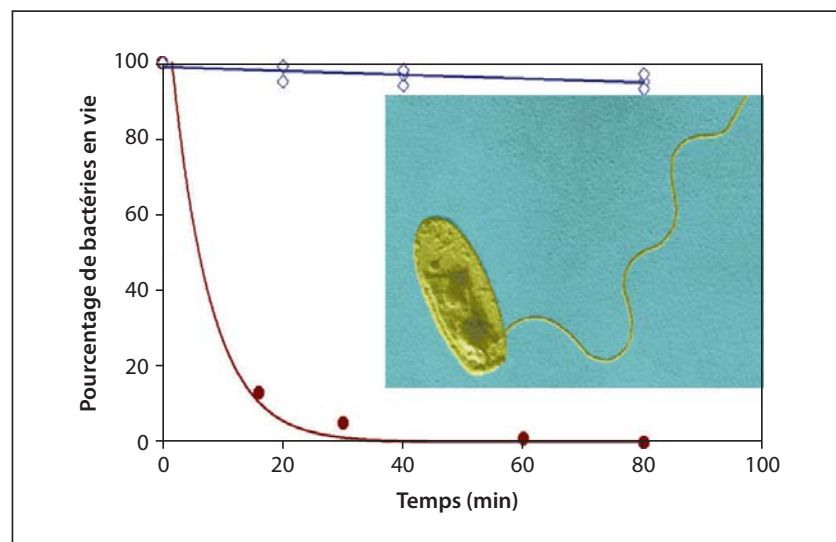
concentration des molécules à détruire, qui est très faible. C'est un autre avantage de la photocatalyse par rapport aux autres procédés chimiques classiques que de pouvoir travailler à dilution extrême.

3.3. Cibler des polluants biologiques : du court terme à la science fiction

Quel est l'effet de la photocatalyse sur des micro-organismes ? Des études réalisées sur des légionelles ont montré une très grande efficacité de ce procédé : un débit de destruction d'un million de bactéries par litre d'air en vingt à trente minutes a été obtenu (**Figure 7**) !

Figure 7

Effet de la photocatalyse sur *Legionella pneumophila* (10⁶ bactéries par litre d'air, 200 m³/h). La droite bleue indique la réactivité du système en absence d'éclairage. Il est clair que la photoactivation de la surface du catalyseur par les UV-A est indispensable.



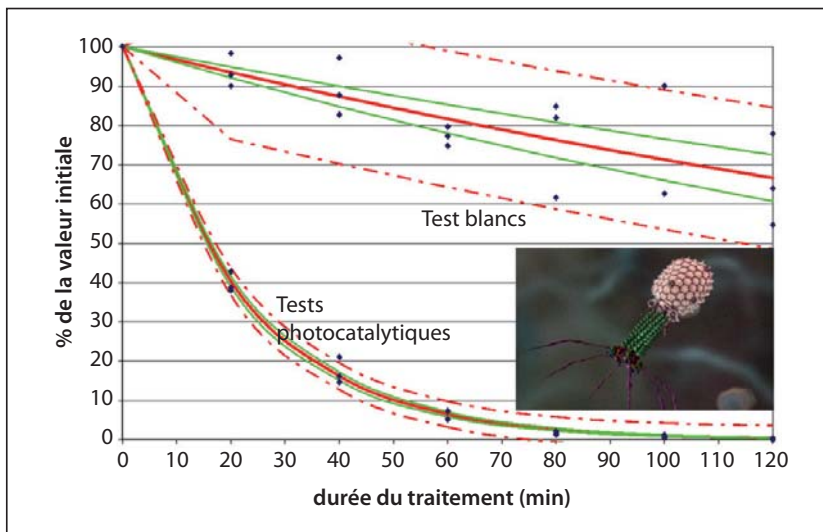


Figure 8

Effet de la photocatalyse sur le virus bactériophage T2, qui simule le virus grippal ($1,5/10^5$ virus par litre d'air, $200 \text{ m}^3/\text{h}$). Courbes du haut : fonctionnement sans éclairage UV-A ; les courbes du bas avec les pointillés rouges montrent l'erreur de mesure maximum, et les traits verts, l'erreur moyenne.

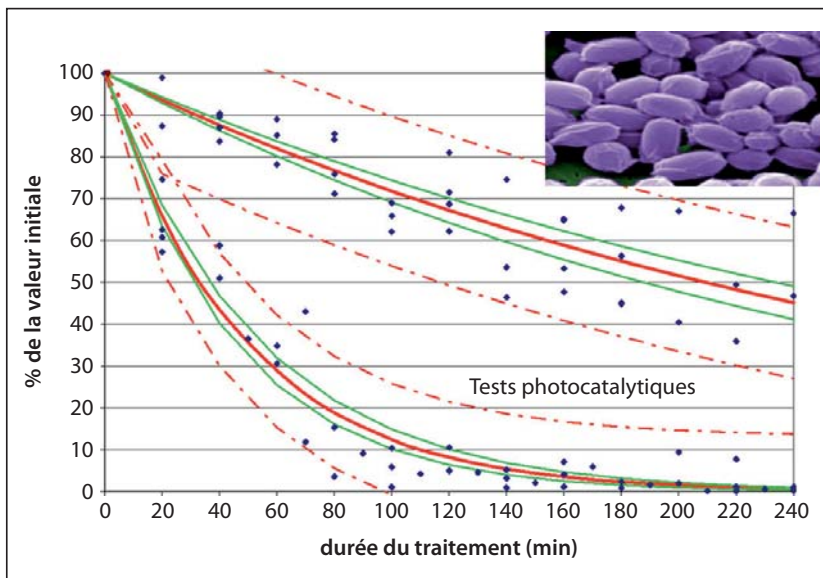


Figure 9

Effet de la photocatalyse sur le bacillus subtilis, qui simule l'anthrax ($1,5 \cdot 10^5$ spores par litre d'air, $200 \text{ m}^3/\text{h}$). Courbes du haut : fonctionnement sans éclairage UV-A ; les courbes du bas avec les pointillés rouges montrent l'erreur de mesure maximum, et les traits verts, l'erreur moyenne.

Qu'en est-il des virus ? L'étude a été menée sur le bactériophage T2, qui simule la grippe. Face à près d'un million de virus par litre d'air, nous passons en dessous du seuil de contamination (situé à environ 10 % de la concentration initiale en virus) au bout d'une heure (Figure 8). Les spores, eux, résistent aux UV-C, aux rayons X, aux antibiotiques, à la chaleur, à la dessiccation,

à la pression... mais pas à la photocatalyse !

La photocatalyse a également été testée avec succès sur un modèle de l'anthrax, le *Bacillus subtilis*, dont les spores ont été détruites au bout de deux heures (Figure 9).

La Direction générale de l'armement (DGA) a établi une collaboration avec le Laboratoire des matériaux, surfaces et procédés pour la catalyse de Strasbourg dans l'objectif de concevoir des tissus d'uniformes militaires adaptés aux soldats qui ont été exposés à des composés chimiques ou à des organismes pathogènes. Au lieu d'avoir à se doucher dans des lieux spéciaux de décontamination avant de se déshabiller, ils se soumettent à un simple passage de quelques minutes sous une lampe UV qui détruit les composés étrangers absorbés sur le tissu. Des uniformes ont été traités par un procédé spécial pour déposer des nanotubes² d'oxyde de titane dopés avec de l'oxyde de tungstène (Figure 10) et testés par la DGA avec l'ypérite (gaz moutarde). Les tests se sont révélés très positifs : en vingt minutes, toute l'ypérite a disparu de l'uniforme, sous le simple rayonnement solaire (Figure 11). On peut ainsi envisager qu'un soldat puisse se décontaminer en marchant seulement sous le soleil ! Ce résultat est d'autant plus remarquable que ces molécules s'accrochent si solidement au tissu qu'elles y restent même après vingt lavages successifs.

2. Structure tubulaire dont les dimensions transversales sont de l'ordre du nanomètre (milliardième de mètre).

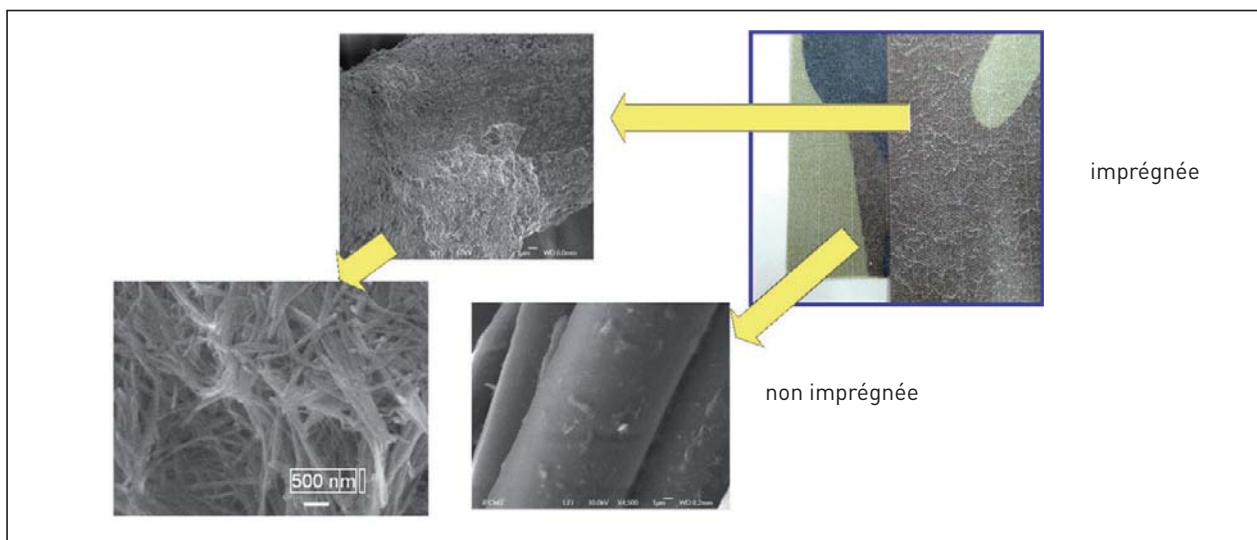


Figure 10

Décontamination et nettoyage des tissus fonctionnalisés par des nanotubes de TiO_2 dopés avec 4 % de WO_3 pour être actif à partir du bleu de la lumière visible.

Dans la même idée, le laboratoire travaille actuellement en collaboration avec des industriels pour appliquer ce procédé aux sièges d'automobiles qui pourraient ainsi être automatiquement nettoyés par la lumière entrant par les vitres des voitures...

4 Les appareils de dépollution de l'air par photocatalyse

Plusieurs types d'appareils commerciaux pour la dépollution de l'air intérieur par photocatalyse existent déjà, parmi lesquels des appareils brevetés par le CNRS-Université de Strasbourg et la société Biowind³, une start-up née du laboratoire de Strasbourg. Il existe deux types d'appareils commerciaux à usage professionnel, dont plusieurs centaines ont déjà été vendus par la société Biowind. L'un de ces types d'appareils est installé en routine dans les ambulances, où l'air est alors désinfecté en continu, ce qui résout les problèmes liés au transport des patients

3. www.biowindgroup.com

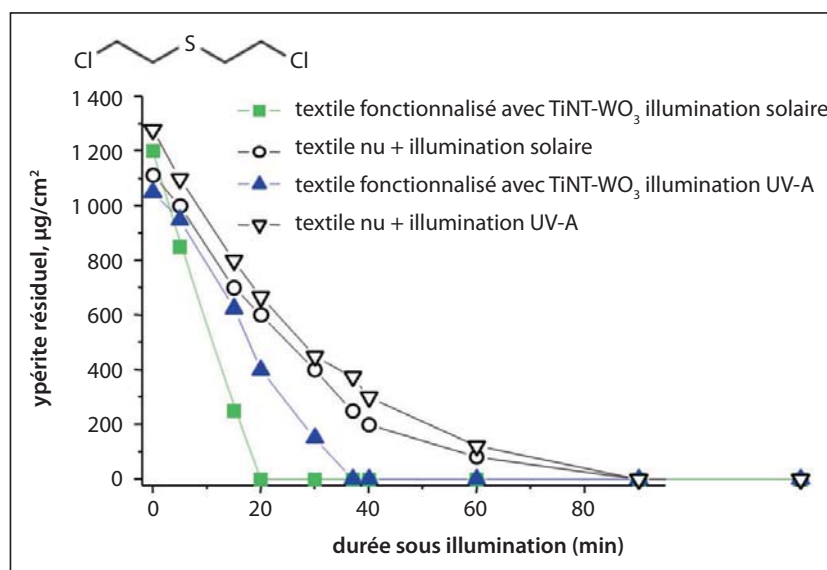


Figure 11

Effet de la photocatalyse sur l'ypérite (4 %- WO_3 /nanotubes TiO_2) sous illumination solaire ou UV-A. On observe la disparition de la contamination au bout de vingt minutes.

ainsi que du personnel médical. L'autre type d'appareil est utilisé dans des cabinets médicaux ou des salles d'hôpitaux.

Le laboratoire de Strasbourg a conçu un appareil, peu coûteux, destiné au grand public à usage domestique, qui doit être commercialisé par une autre société fin 2011. De petite taille, il pourra être placé dans n'importe quelle pièce de la maison pour en dépolluer

luer l'air. Des tests ont été effectués dans une pièce régulièrement occupée par des chats dégageant des odeurs – qui sont des molécules organiques ; après mise en marche de l'appareil, les odeurs ont disparu.

La photocatalyse, outil d'avenir pour un environnement intérieur meilleur

La qualité de l'air intérieur n'a été identifiée comme un facteur important de santé publique que récemment (voir le *Chapitre de V. Pernelet-Joly*). Le Grenelle de l'environnement (2007) a demandé la mise en place d'un jeu complet de réglementations. Les intentions sont donc bonnes et s'appuient sur des données toxicologiques mises à jour. Ces heureuses évolutions, cependant, seront suivies de bien peu d'effets si des moyens de diagnostics et de désinfection appropriés ne sont pas mis à la disposition des citoyens. La méthode de la photocatalyse et les appareils conçus par le laboratoire viennent occuper cette importante place : faire passer dans la réalité quotidienne l'excellente recommandation faite par le législateur pour qu'il s'occupe de l'hygiène de son habitat comme de son hygiène corporelle.