

Projet collaboratif Photinnov'R – Matériaux Photocatalytiques innovants au service de la qualité de l'air – Projet Région dispositif GRAINE, financement FEDER, durée 3,5 ans : janvier 2019 – juin 2022

Trois partenaires :

- **Deux laboratoires de recherche : LMDC (Toulouse, porteur du projet) et LCC (Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse)**
- **Une entreprise : LRVision (Castanet-Tolosan)**

Contact : hot@insa-toulouse.fr

Contexte, présentation générale du projet :

Face à l'enjeu sociétal majeur que représente la Qualité de l'air intérieur (QAI) dans des bâtiments de plus en plus performants énergétiquement, le projet Photinnov'R vise à apporter des solutions à la problématique de la qualité de l'air (vis-à-vis des gaz polluants en environnement clos, NOx et formaldéhyde notamment) et la mesure de leur performance. L'efficacité des matériaux photocatalytiques pour abattre des polluants peut être évaluée en laboratoire dans un réacteur sous conditions contrôlées selon la procédure décrite dans la norme EN 22197. Cependant, selon le gaz polluant étudié, le système d'échantillonnage diffère. La mesure de la concentration du gaz peut être directe, c'est le cas pour les NOx grâce à l'utilisation d'un analyseur basé sur le principe de la chimiluminescence, ou bien indirecte, comme pour le formaldéhyde pour lequel l'échantillonnage nécessite l'utilisation de cartouches et d'un dosage analytique par chromatographie en phase liquide à haute performance. Ces méthodes de mesures, utilisées en conditions de laboratoire, ne sont pas toujours adaptées en environnement réel in situ où l'évaluation de la pollution de l'air est plus problématique, surtout à faible concentration comme c'est le cas en intérieur. La question d'abattement des polluants (NOx, Composés Organiques Volatils (COV), etc.) concerne une pluralité d'acteurs économiques, parmi lesquels les fabricants de semi-conducteurs, sous forme de nano/micro matériaux la plupart du temps, les fabricants de peintures dites dépolluantes mais aussi les fabricants d'appareils actifs permettant d'assainir l'air. A ceux-ci, il convient d'adjoindre les acteurs institutionnels (OQAI, ADEME, etc.) qui jouent un rôle majeur d'informations et de préventions pour améliorer la connaissance sur la pollution intérieure, identifier les types de polluants et évaluer leurs concentrations, en particulier à travers des campagnes de mesures nationales. Par exemple, des Valeurs Guides pour l'Air Intérieur (VGAI) pour le formaldéhyde ainsi que pour le benzène, substances considérées comme hautement prioritaires, ont été fixées par décret en France : 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour une exposition de longue durée à compter du 1^{er} janvier 2023 pour le formaldéhyde (actuellement la valeur est de 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), et 2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour une exposition de longue durée depuis le 1^{er} janvier 2016 pour le benzène. Ces VGAI sont établies par Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses). A défaut de valeurs françaises pour certains composés, les VGAI établies par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) en 2010 ou reconnues à l'échelle européenne (projet INDEX) peuvent être utilisées.

Le projet Photinnov'R s'efforcera d'adapter l'offre des oxydes semi-conducteurs (OSC) en fonction des évolutions réglementaires et sociétales mais aussi pour des considérations d'abattement de gaz spécifiques. Actuellement, le dioxyde de titane (TiO_2 , oxyde métallique semi-conducteur) domine exclusivement les applications de dépollution (air ou eau) Cependant, le comité d'évaluation des risques de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) a adopté un avis le 9 juin 2017,

classifiant le dioxyde de titane en catégorie 2, en tant que cancérigène suspecté par inhalation pour l'Homme. En 2018, l'Anses mène une évaluation des dangers et des risques du TiO₂ pour la santé humaine et l'environnement dans le cadre du règlement REACH. Ainsi, nos travaux vont également s'intéresser à la formulation de nouvelles compositions d'oxydes photocatalytiques alternatives au TiO₂. Des dispersions photocatalytiques formulées à partir d'autres types d'OSC proposés et synthétisés par le LCC (ZnO par exemple) ont notamment montré des performances intéressantes vis-à-vis de la dégradation des NOx (NO et NO₂) lors d'essais préliminaires récemment réalisés au LMDC. Cette piste de recherche est d'autant plus intéressante que les matériaux OSC testés présentent des comportements différents vis-à-vis du NO et du NO₂. Cette différence est à considérer positivement car elle démontre l'intérêt de ces matériaux pour conférer au système des propriétés de sélectivité vis-à-vis d'un gaz et de la nécessité de développer des matériaux photocatalytiques efficaces vis-à-vis d'un « cocktail » de gaz présents en environnement intérieur.

Pour mener à bien ce projet, deux laboratoires universitaires de recherche et une entreprise vont travailler ensemble.

LMDC	LCC	LRVision
-Méthodes de mesures et de dosages analytiques. -Tests abattement à deux échelles : réacteur et chambre expérimentale (pilote). -Etude comparative des propriétés de dépollution de l'air d'un ensemble de matériaux photocatalytiques, et notamment des matériaux synthétisés par le LCC versus des matériaux commerciaux. -Etudes des paramètres influents. -Modélisation.	-Synthèse de nouveaux matériaux (ZnO anisotrope). -Dopage d'OSC commerciaux (ZnO, TiO ₂ , WO ₃) ou synthétisés par le LCC (ZnO) par des nano-objets d'Au, d'Ag et ou de Cu pour permettre d'accroître les propriétés et performances photocatalytiques. -Contrôle de la taille et de la densité des particules métalliques sur les OSC.	-Formulation de solutions de revêtement. -Durabilité et cycle de vie des revêtements. -Environnement commercial : FDT (Fiches Données Techniques) et FDS (Fiches Données Sécurité). -Modélisation. -Élaboration d'un outil d'aide de dimensionnement.

Le programme technique et scientifique est divisé en cinq tâches :

TACHE 1 : Synthèse et caractérisation physico-chimique des matériaux à base d'oxydes métalliques de semi-conducteurs (OSC)

- Etude bibliographie
- Synthèse d'OSC
- Techniques de dopage/décoration d'OSC
- Caractérisation physico-chimique des OSC : MEB-EDS, DRX, granulométrie, etc.

TACHE 2 : Tests d'abattement en réacteur à l'échelle du laboratoire en conditions contrôlées

- Evaluation de l'efficacité des OSC à abattre des gaz en réacteur à l'échelle du laboratoire en conditions contrôlées
 - Etude de l'influence des paramètres expérimentaux (débit, éclairage, humidité, concentration, etc.)
 - Etude de la synergie des différents OSC purs ou dopés

- Etude de l'influence des paramètres physico-chimique sur l'abatement de gaz
- Mise en évidence de mécanismes d'actions : photocatalysis vs adsorption vs photolyse

TACHE 3 : Formulation des dispersions photocatalytiques et modélisation

- Formulation de lasures photocatalytiques
- Evaluation de la tenue et durabilité de laures
- Evaluation de la résistance mécanique de lasures
- Evaluation de l'innocuité des lasures
- Elaboration d'un outil de dimensionnement (modèle macroscopique réaliste)

TACHE 4 : Tests d'abatement en démonstrateur en conditions réelles *in situ*

- Evaluation de l'abatement de gaz avec les produits photocatalytiques à base d'OSC sélectionnés suite à la tâche 2 et formulés lors de la tâche 3
- Comparaison des résultats d'abatement obtenus en laboratoire et *in situ*
- Modélisation de l'évolution de la concentration en gaz polluant en tenant compte de différents phénomènes

TACHE 5 : Préparation du changement d'échelle

Cette étude permettra de dégager le(s) matériau(x) innovant(s) le(s) plus performant(s) pour approfondir leur mode de fonctionnement en vue d'envisager un développement plus important à l'échelle industrielle.

Les résultats de ce projet sont présentés dans la thèse de doctorat en Génie civil de Kevin Castelló Lux, *Synthèse et décoration à l'or d'oxydes alternatifs au TiO₂ pour la dégradation photocatalytique du NO et du NO₂ dans des conditions proches d'un environnement intérieur : Evaluation de l'efficacité et de la contribution de la décoration sur l'activité photocatalytique*, soutenue le 12 juillet 2022, accessible sur www.theses.fr.