



AIX-MARSEILLEUNIVERSITE

ED 251 – SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

UFR SCIENCES

LABORATOIRE DE CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT – UMR CNRS 7376

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Spécialité : chimie de l'environnement

Adrien GANDOLFO

---

**Incidence de la chimie hétérogène des oxydes d'azote sur la qualité des atmosphères intérieures : impacts des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans les peintures.**

---

Soutenue le 16/10/2018 devant le jury :

Karine Sartelet (DR au CERE, Marne la vallée)  
Frédéric Thevenet (MCF HDR à l'IMT Lille Douai, Douai)  
Armand Masion (DR au CEREGE, Aix en Provence)  
Mohamad Sleiman (MCF à l'ICC, Clermont Ferrand)  
Laurence Galsomies (Ingénieur à l'ADEME, Paris)  
Grégory Brochard (Directeur technique chez ALLIOS, Marseille)  
Henri Wortham (Pr. à Aix-Marseille Univ, Marseille)  
Sasho Gligorovski (MCF HDR à Aix-Marseille Univ, Marseille)

**Rapporteur**  
**Rapporteur**  
**Examineur**  
**Examineur**  
**Membre invité**  
**Membre invité**  
**Directeur de thèse**  
**Directeur de thèse**

# Résumé

Pour répondre aux aspects essentiels du développement durable, les nouvelles constructions doivent réduire leur consommation énergétique. Cela se traduit par une meilleure isolation des bâtiments mais aussi par une maîtrise et un contrôle du renouvellement de l'air par ventilation mécanique contrôlée (VMC). Néanmoins, de telles actions participent à l'augmentation des concentrations de polluants en intérieur pouvant avoir des conséquences sanitaires importantes. La technique de dépollution passive de l'air reposant sur des processus photocatalytiques est une solution intéressante pour répondre à cette problématique. L'objectif de cette étude est d'optimiser une peinture pour application intérieure contenant des nanoparticules de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) afin de réduire les concentrations de polluants gazeux comme de dioxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ) tout en limitant la formation de contaminants tel que l'acide nitreux (HONO). Dans cette optique, durant cette thèse, différents jeux de peintures (photocatalytiques et de référence) ont été étudiés dans des conditions simulées de laboratoire et dans un environnement réel. Les expériences en laboratoire ont montré une efficacité d'élimination du  $\text{NO}_2$  jusqu'à 4 fois plus importante sur une peinture photocatalytique que sur une peinture standard. La quantité de nano $\text{TiO}_2$  intégrée dans les peintures, l'intensité lumineuse et la température sont les paramètres les plus influents. Cette étude met également en évidence la formation hétérogène d'acide nitreux pendant la réaction photocatalysée du  $\text{NO}_2$ . Les rendements de formation de HONO sont compris entre 4 et 20 % du  $\text{NO}_2$  consommé. Lors d'une étude à échelle 1, dans une pièce modèle, des concentrations significatives de HONO ont été mesurées. Par photolyse, ce dernier participe jusqu'à 20 % de la formation du radical hydroxyle mesuré en air intérieur, impactant ainsi la capacité oxydative de ces environnements. La retro-conversion des radicaux peroxy ( $\text{RO}_2$ ) et l'ozonolyse des alcènes sont les autres contributeurs majeurs au radical OH dans ce cas d'étude. En présence de photocatalyseur dans les peintures, des concentrations de OH supérieur à  $1,0 \cdot 10^6$  radicaux. $\text{cm}^{-3}$  sont mesurées, soit des concentrations 50 % plus importantes en moyenne que sans photocatalyseur. Ces observations mettent à jour des mécanismes encore non élucidés de formation de cette espèce en air intérieur.

Mots clés : Qualité des Airs Intérieurs, Photocatalyse, Dioxyde d'Azote, Acide Nitreux, Photochimie, Radical OH

# Abstract

In order to improve building energy consumption, new constructions reduce air exchange rate by including better insulation and adding controlled ventilation. However, this energetic advantage participates in increasing the concentration of indoor pollutants and can be the cause of adverse effects on the occupants' health. A possible solution to this issue is to use the photocatalysis principle/theory as an innovating technique for air remediation. The aim of this study is to optimize photocatalytic materials containing titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) in order to reduce the concentrations of indoor air pollutants such as nitrogen dioxide ( $\text{NO}_2$ ) without the generation of emerging contaminants such as nitrous acid HONO. Over the course of this Ph.D., effects of different photocatalytic paints, tested under simulated and real conditions were studied. Laboratory experiments showed an effective elimination of nitrogen dioxide ( $\text{NO}_2$ ) up to 4 times higher with a photocatalytic paint than with a standard paint, the most important parameters influencing  $\text{NO}_2$  elimination being nano $\text{TiO}_2$  quantity built-in the paint, light intensity, and temperature. This study also highlights the heterogeneous formation of nitrous acid (HONO) during the photocatalysis of  $\text{NO}_2$ , reactivity yields range from 4 % to 20 % of used  $\text{NO}_2$ . During a scale one study in a model room, a significant concentration of HONO was measured. HONO is responsible of up to 20% of the formation of hydroxyl radical in indoor atmosphere, affecting therefore the oxidative capacity of such environments. Other major contributions to the production of OH radicals are peroxide radicals ( $\text{RO}_2$ ) retroconversion and alkene ozonolysis. In the presence of photocatalyst in paints, OH radical concentration higher than  $1.0 \cdot 10^6$  radical. $\text{cm}^{-3}$  was measured, which is 50 % higher in average than without photocatalyst. Those observations reveal yet not fully elucidated mechanisms for the indoor formation of this compound.

Keywords: Indoor Air Quality, Photocatalysis, Nitrogen Dioxide, Nitrous Acid, Photochemistry, OH Radical