



HAL
open science

Pollution de l'air intérieur : mesure, impact sur la santé et traitement par méthodes photochimiques

Mickael Le Béhec

► **To cite this version:**

Mickael Le Béhec. Pollution de l'air intérieur : mesure, impact sur la santé et traitement par méthodes photochimiques. Chimie théorique et/ou physique. PAU, 2016. Français. NNT: . tel-04570235

HAL Id: tel-04570235

<https://univ-pau.hal.science/tel-04570235>

Submitted on 6 May 2024

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.

THESE

PRESENTEE A
L'UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET LEURS APPLICATIONS

PAR

LE BECHEC Mickaël

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : CHIMIE-PHYSIQUE

Pollution de l'air intérieur : mesure, impact sur la santé et traitement par méthodes photochimiques.

Soutenue le 20 octobre 2016 devant la commission d'examen formée de :

M. Thierry AUBERT	Docteur ingénieur ARKEMA	Examineur
Mme Anna CHROSTOWSKA	Professeur à l'UPPA	Examineur
M. Nicolas KELLER	Directeur de recherche au CNRS	Rapporteur
Mme Sylvie LACOMBE	Directeur de recherche au CNRS	Encadrant
M. Thierry PIGOT	Professeur à l'UPPA	Examineur
M. Frédéric THEVENET	Maître de conférences HDR à l'Ecole des Mines de DOUAI	Rapporteur

Remerciements :

Je profite de ce mémoire pour exprimer toute ma gratitude à Sylvie LACOMBE. Ta confiance et ton soutien m'ont permis d'évoluer bien au-delà de mes aspirations. Je remercie également Thierry PIGOT pour sa confiance et sa patience à m'expliquer la chimie organique. Vous avez osé parier sur un biologiste breton pour renforcer votre groupe de recherche en photochimie. Même si j'étais naturellement adapté au climat béarnais (surtout au printemps, un peu moins l'été), votre accueil, votre enthousiasme et votre bonne humeur m'ont donné envie de m'investir à fond dans cette reconversion. J'adresse un remerciement tout particulier à Nathalie COSTARRAMONE qui me supporte au quotidien depuis plus de 6 ans. Travailler en binôme avec toi est un plaisir qui, je l'espère, va continuer encore longtemps. Après cette soutenance, il se peut que je râte un peu moins.

Je remercie Nicolas KELLER et Frédéric THEVENET d'avoir accepté d'être mes rapporteurs et de juger mon travail. Merci à Anna CHROSTOWSKA pour ses conseils sur les méandres administratifs et pour sa disponibilité. Je remercie également Thierry AUBERT de faire partie de mon jury. Nos échanges ont toujours été très intéressants et constructifs.

Merci à tous les membres du groupe Phyphy : Sylvie BLANC, Patrice BORDAT et Ross BROWN pour leurs conseils et leur bienveillance. J'exprime également toute ma reconnaissance aux anciens biologistes de l'IPREM : Laurent CHAVATTE, Marlène DEZEST et surtout Anne Laure BULTEAU. J'ai particulièrement apprécié de travailler avec vous, toujours dans la joie et la bonne humeur. J'espère que nous pourrions continuer à travailler ensemble malgré la distance.

Je remercie le directeur de l'IPREM et tous les membres de notre unité de recherche avec lesquels j'ai été amené à travailler, notamment Patricia CORNO et Patricia LAFONT. Je remercie plus particulièrement les membres historiques des Wine O'Clock Sessions : Karinne MIQUEU, Stéphane LABAT et Jean Marc SOTIROPOULOS pour ces moments de détente salutaires : « le pinard, ça devrait être obligatoire ».

Au cours de ma carrière, j'ai eu la chance de travailler avec des personnes en or : Elisabeth MATTHYS ROCHOND fut la première à m'associer à ses activités de recherche et je l'en remercie. J'ai également pris beaucoup de plaisir à travailler avec Philippe HUGUENEY sur le parfum des roses. S'asseoir dans la pelouse pour disséquer des fleurs devrait être enseigné aux étudiants dès la première année pour créer des vocations. Je remercie également les Nantais : Véhary SAKANYAN et Fabrice FLEURY pour m'avoir associé à leurs travaux de recherche et avoir cru en mes compétences scientifiques. Merci aux collaborateurs avec lesquels j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler ces dernières années et auprès desquels j'ai énormément appris : Sammy VERBRUGGEN, Rénal BACKOV, Natacha KINADJIAN, Thierry FOUILLET et Matthew TARR.

Je remercie les amis indispensables. Tout d'abord mon jumeau Damien pour sa contribution à ce manuscrit et son amitié indéfectible. On a tous besoin d'un artiste. Je remercie énormément mon rital préféré Filippo pour ces moments partagés autour d'un café ou d'une bonne bouteille. Je te remercie également de m'avoir initié à la gastronomie

italienne. A cause de toi, j'ai encore plus de vins à découvrir... J'espère que mes amis docteurs : Coco, Milé, Susan, Anthony, Julian, Julien, Fabrice et leur disciple Ivo continueront à me compter parmi leurs amis malgré ce PhD. Je remercie également Jean Claude pour ces très agréables moments partagés autour de bons petits plats.

Enfin, je remercie ma plus grande supportrice : Emilie. C'est « à cause de toi » que j'ai eu l'idée saugrenue de m'éloigner de ma Bretagne. Je ne regrette pas ma persévérance et j'espère que nous resterons aussi idiots encore longtemps. Je ne serais rien sans ma famille. Je remercie donc mes parents, Mymy, Fred et Martine pour leur soutien et plus particulièrement Marie Eve pour avoir joué à la maitresse et s'être sacrifiée à la lecture et la correction de ce mémoire. Je sais comme cela est pénible d'avoir un scientifique dans la famille et je compatis. Grâce à ce doctorat, je promets de continuer à répondre avec aplomb à vos questions les plus loufoques.

A mes cinq petits : Gatien, Juliette, Maylis, Noémie et Roxane.

Table des matières

Chapitre 1 : Pollution atmosphérique	13
I. Contexte sociétal	13
II. Qualité de l'air extérieur	14
A. Les particules PM ₁₀ et PM _{2.5}	18
B. Le dioxyde de soufre (SO ₂)	18
C. Les oxydes d'azote (NO _x)	19
D. L'ozone (O ₃)	19
E. Les métaux lourds	19
F. Le benzène (C ₆ H ₆)	21
G. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques	21
III. Qualité de l'air intérieur	22
A. Radon	23
B. Les particules fines	24
C. Le monoxyde de Carbone (CO) et dioxyde de Carbone (CO ₂)	24
D. Le formaldéhyde	24
E. Autres COV	24
Chapitre 2 : Mesure et traitement de la pollution atmosphérique	27
I. Mesure de la pollution atmosphérique	27
A. Stations automatisées de mesure de la pollution extérieure	27
B. Prélèvements ponctuels actifs	27
C. Prélèvements ponctuels passifs	28
II. Traitement de la pollution atmosphérique	29
A. Action préventive	29
B. Techniques non destructives	29
C. Techniques destructives	31
III. Méthodes photochimiques	32
A. Principe de la photocatalyse	32
B. Espèces réactives de l'oxygène	33
C. Limites de la photocatalyse	34
D. Voies d'amélioration de la photocatalyse	36
E. Photosensibilisation	38
F. Résumé	39

Chapitre 3 : Résultats et publications	41
I. Les montages et les réacteurs en photochimie	43
II. Films photocatalytiques pour la fumigation	59
III. Nouveau matériau pour le traitement de l'air intérieur	71
IV. Tissus bactéricides	87
V. Impact des polluants de l'air intérieur sur les cellules de la peau	95
Chapitre 4 : Projets de recherche	109
I. Mesure des espèces réactives de l'oxygène	110
II. Matériaux hybrides	117
III. Recherche à l'interface Photochimie / Biologie	118
A. Nano-toxicité du TiO ₂	118
B. Photo-toxicité des encres de tatouages	120
Bibliographie	121
Liste des travaux	129
Résumé	133
<hr/>	
Annexe 1 : Livret de recevabilité	135
Annexe 2 : Pré dossier de demande de validation des acquis de l'expérience	153

INDEX DES FIGURES

Figure 1 : Cartographie de la concentration moyenne annuelle en NO ₂ sur l'agglomération lyonnaise en 2014 ¹²	19
Figure 2 : Evolution de l'émission atmosphérique en plomb en France (en tonne par an. Source CITEPA / Format SECTEN – Avril 2015).....	20
Figure 3 : Quantification de polluants atmosphériques dans l'air intérieur et dans l'air extérieur. (données extraites de Kirchner S. et al 2007 ¹⁴).....	23
Figure 4 : Illustration des expositions aux pollutions atmosphériques. A : pollutions de l'air rural. B : pollution de l'air extérieur urbain. C : pollution de l'air intérieur professionnel. D : pollution de l'air intérieur domestique ²²	26
Figure 5 : Diagramme des techniques de dépollution en fonction des débits d'air et des concentrations en polluants (extrait de Le Cloirec 2006 ²⁶).	30
Figure 6 : Schéma présentant le principe de la photocatalyse.	33
Figure 7 : Potentiels d'ionisation de différents semi-conducteurs utilisables pour la photocatalyse ^{50,58}	34
Figure 8 : Représentation schématique de l'interconnexion des paramètres (sphères bleues) influençant les fonctions principales de la réaction photochimique : adsorption chimique (sphère orange), absorption photonique (sphère verte) et réactivité (sphère rouge).....	37
Figure 9 : Schéma représentant les deux mécanismes de transfert d'électron ou d'énergie, possibles à partir d'un photosensibilisateur (PS) excité par un rayonnement lumineux (hν).....	39
Figure 10 : Représentation schématique des paramètres fixés par les normes de mesures d'efficacité de matériaux et procédés photocatalytiques.	43
Figure 11 : Méthodes de fumigation. A : préparation des sols en buttes. B : utilisation de films polymères agricoles pendant la fumigation d'une parcelle agricole. Copyright source 2015 Leicesters NZ Ltd.....	60
Figure 12 : Architecture des films barrière photocatalytiques. 1 : couche de structuration PE. 2 : couche étanche polyamide ou EvOH. 3 : couche photoactive PE+TiO ₂ . 4 : couche de structuration PE éventuellement colorée.....	61
Figure 13 : Photographies des différentes générations de fibres de TiO ₂ . A : fibres de première génération agencées en « tapis de fakir ». B : fibres de première génération agencées dans un capillaire pour un réacteur à flux léchant. C : fibres de 2e génération agencées dans un capillaire. D : fibres de 3e génération dopées au vanadium et agencées dans un capillaire. E : fibres de 3e génération tissées. F : fibres de 3e génération agencées en pelote.	73
Figure 14 : Schéma des différents réacteurs conçus en fonction de la morphologie des matériaux de fibres de TiO ₂ . A : schéma du réacteur à flux léchant pour les matériaux déposés sur lame de verre ou pour les fibres agencées en « tapis de fakir ». B : photographie des fibres agencées en « tapis de fakir » en place dans le réacteur à flux léchant. C : réacteur à flux léchant pour les fibres (en rouge) agencées dans un capillaire. D : réacteur à flux traversant utilisé pour les fibres de 3e génération, tissées ou agencées en pelote. E : support pour les fibres de 3e génération tissées. F : source lumineuse UVA haute puissance développée pour le réacteur à flux traversant.....	74

Figure 15 : Procédé de production continu semi-industriel de plusieurs mètres de fibres TiO_2 de 3^e génération. a) seringue d'injection du mélange initial. b) bain de coagulation (solution saturée de Na_2SO_4 . La flèche noire indique la position de la fibre dans le bain de coagulation). c) sortie du bain de coagulation. d) fibre passant dans le bain de lavage. e) séchage de la fibre dans un four à lampe infrarouge. f) enroulement de la fibre sur un cylindre. (source : thèse de Natacha KINADJIAN⁹⁶).....75

Figure 16 : Représentation schématique d'une coupe transversale de l'épiderme humain¹²². 95

Figure 17 : Niveaux d'énergie de bande du TiO_2 et potentiels d'oxydoréduction des principaux ROS en fonction du pH (extrait de Fujishima et al 2008⁵⁰). 110

Figure 18 : Illustration schématique des interconversions des espèces réactives de l'oxygène émises par photocatalyse du TiO_2 (extrait de Tachikawa et Majima 2010)¹³². S : Substrat111

Figure 19 : Réactions caractéristiques de l'oxygène singulet (extrait de Technologie Photochimique¹³⁸).112

Figure 20 : Schéma du montage pour la mesure d'espèces réactives de l'oxygène émises par des semi-conducteurs ou photosensibilisateurs. 113

INDEX DES TABLEAUX

Tableau 1 : Origine et composition de la pollution atmosphérique naturelle	14
Tableau 2 : Origine et composition de la pollution atmosphérique anthropique	15
Tableau 3 : Origine des principaux gaz à effet de serre.....	16
Tableau 4 : Origine et nature des polluants de l'air intérieur	22

INDEX DES EQUATIONS

Équation 1 : Equation de Rehm-Weller. $E^\circ(\text{D}^+/\text{D})$ potentiel redox standard du donneur d'électron D (V), $E^\circ(\text{A}/\text{A}^{\cdot-})$: potentiel redox standard de l'accepteur d'électron A (V), ΔE_{00} : énergie d'excitation du photosensibilisateur (kJ mol^{-1}), ϵ : constante diélectrique du solvant et d : distance séparant les deux ions radicaux $\text{A}^{\cdot-}$ et D^+ (m).38

Équation 2 : Loi de Henry. K_H : constante de Henry (atm.L.mol^{-1}). P_{vap} : pression partielle du gaz en phase vapeur (atm). C : concentration du gaz en solution (mol L^{-1}).96

Équation 3 : Cycloaddition directe sur une double liaison activée. 112

Équation 4 : Réaction « ène » conduisant à la formation d'un endoperoxyde..... 112

Équation 5 : Cycloaddition [2+4] de type Diels-Alder conduisant à la formation d'un endoperoxydes. 112

Équation 6 : Calcul de l'efficacité photonique. 114

Équation 7 : Calcul du rendement quantique. A : Absorbance	114
Équation 8 : Oxydation de l'acide téréphtalique avec le radical hydroxyle pour donner l'acide 2 hydroxytéréphtalique fluorescent (λ_{exc} 315 nm λ_{em} 420 nm) ¹³⁹	114
Équation 9 : Réduction du XTT par le radical anion superoxyde pour former le formazan ¹⁴⁰	115
Équation 10 : Réaction de l'ABTS avec le peroxyde d'hydrogène catalysée par la horseradish peroxidase.	115
Équation 11 : Réaction de l'alcool furfurylique avec l'oxygène singulet pour former majoritairement la pyranone ¹⁴¹	115

Liste des abréviations :

Aasqa	Association agréée pour la surveillance de la qualité de l'air
ABTS	2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonique acide)
ACBA	Agglomération Côte Basque Adour
ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
ADN	Acide DésoxyriboNucléique
ANR	Agence Nationale de la Recherche
AOP	Advanced Oxidation Process (Procédé d'Oxydation Avancée)
Appa	Association pour la prévention de la pollution atmosphérique
B[a]P	Benzo[a]pyrène
BC	Bande de Conduction
BG	Band Gap (saut énergétique)
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène
BV	Bande de Valence
CF4	Tetrafluorométhane
CFC	Chlorofluorocarbures
CFU	Colony Forming Unit (unité capable de former une colonie)
CIRC	Centre International de la Recherche sur le Cancer
CIS	Croisement Inter Système
Citepa	Centre Interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique
COV	Composés Organiques Volatils
COVNM	Composés Organiques Volatils Non Méthaniques
DMDS	Diméthyle Disulfure
EvOH	Alcool vinylique d'éthylène
HAM	Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HPLC	Chromatographie Liquide à Haute Performance
HRP	<i>Horseradish peroxydase</i> (péroxydase de Raifort)
HVAC	<i>Heating, Ventilation and Air Conditioning</i> (Systèmes de ventilation de chauffage et d'air conditionné)
Ineris	Institut national de l'environnement industriel et des risques

LcQsa	Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air
LDPE	Low Density PolyEthylene
LED	<i>Light-Emitting Diode</i> (Diode Electro Luminescente)
LNE	Laboratoire National de métrologie et des Essais
NOX	Oxydes d'azotes
NPs	Nanoparticules
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
OQAI	Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur
PE	PolyEthylène
PS	Photosensibilisateur
qPCR	<i>quantitative Polymerase Chain Reaction</i> (amplification génique quantitative)
ROS	Reactive Oxygen Species (Espèces Réactives de l'Oxygène)
SBS	Sick Building Syndrome (Syndrome du bâtiment malsain)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopie électronique à balayage)
SF6	Hexafluore de soufre
TIF	Totally Impermeable Films
TSP	Total Suspension Particules (Fraction totale des particules en Suspension)
TTAB	Tetradecyltrimethylammonium bromide
UV	Ultra Violet
VIF	Vitrually Impermeable Films
XTT	2,3-bis-(2-Methoxy-4-Nitro-5-Sulfophenyl)-2H-Tetrazolium-5-Carboxanilide
ZPC	Point de Zéro Charge

Chapitre 1 : Pollution atmosphérique

I. Contexte sociétal

“L'air est plus pur à la campagne parce que les paysans dorment les fenêtres fermées.”
(Eugène Ionesco La cantatrice Chauve)

Si l'eau et l'air sont des éléments indispensables à la vie, leur qualité n'en est pas moins essentielle au bien-être et à la santé. Chaque jour nous inspirons et expirons plus de 11 000 litres d'air pour apporter à nos cellules l'oxygène vital et rejeter le dioxyde de carbone formé par notre métabolisme. Cependant, l'air que nous respirons n'est pas uniquement composé d'azote, d'oxygène et de dioxyde de carbone mais peut, en fonction de notre environnement, contenir une grande variété de gaz (CO, SO₂, NO, NO₂, O₂, O₃...), de composés chimiques volatils et de particules en suspension. Certains de ces composés, d'origine naturelle ou anthropique, peuvent entrer au plus profond de nos alvéoles pulmonaires et être absorbés par notre organisme. Leur composition et leur quantité peuvent avoir un impact délétère sur l'environnement ou la santé humaine. Parmi les polluants de l'air, certains sont naturellement générés par notre environnement ; ils peuvent avoir une origine géologique comme le radon ou être émis lors d'éruptions volcaniques comme des particules ou des gaz soufrés. D'autres sont émis par la croissance, la dégradation ou la combustion des plantes et d'autres enfin sont produits par la vie animale^{1,2}. Au niveau mondial, bien que ces produits émis par notre écosystème représentent une quantité non négligeable de particules et de composés organiques volatils (COV), la pollution imputable à l'activité humaine n'a cependant pas cessé de croître au cours des siècles³. L'accroissement de la population humaine et la création de mégapoles ont également créé de nouveaux modes de vies citadines et sédentaires qui exposent aujourd'hui les hommes à une pollution atmosphérique nouvelle, celle de l'air intérieur. En effet, si l'air extérieur peut être pollué, il est quotidiennement brassé, dilué et lavé en fonction des conditions climatiques. Ceci n'est pas le cas pour l'air intérieur et explique que la plupart des études scientifiques rapportent un nombre et des concentrations en polluants bien plus élevés dans l'air intérieur que dans l'air extérieur. Aujourd'hui le renouvellement de l'air intérieur par de l'air extérieur reste encore le moyen le plus simple de diminuer les concentrations en polluants atmosphériques mais de nouveaux modes de traitement sont envisagés.

Dans ce chapitre seront tout d'abord présentés les différents polluants rencontrés dans l'air extérieur puis les polluants spécifiques de l'air intérieur. Les principales méthodes de mesure et de traitement de la pollution atmosphérique seront succinctement décrites avec une attention plus particulière sur les méthodes photochimiques dans le chapitre suivant.

II. Qualité de l'air extérieur

La pollution atmosphérique se caractérise donc par la présence dans l'air de composés ayant un effet néfaste sur la santé humaine et/ou sur l'environnement. Ces polluants sont des particules minérales, organiques ou biologiques, des gaz ou des composés chimiques volatils. Ils peuvent avoir une origine géologique, volcanique et peuvent être produits lors d'incendies de forêts ou simplement par la vie végétale et animale (Tableau 1). Cette pollution dite « naturelle » constitue le bruit de fond environnemental auquel s'ajoute la contribution humaine. En effet, bien que faisant partie du biotope environnemental au même titre que les animaux, les hommes ont aujourd'hui un impact prédominant sur la pollution atmosphérique. Historiquement, cette contribution est liée à l'accroissement de la population mais également à l'activité agricole et domestique. Ainsi, pendant des siècles, la pollution anthropique de l'air concernait essentiellement les particules fines émises par la combustion de bois de chauffage mais, avec le développement technologique et l'industrialisation, la pollution atmosphérique est également entrée dans une nouvelle ère.

Origine	Polluants
Erosion géologique	<ul style="list-style-type: none">• Particules minérales• Métaux lourds
Activité volcanique	<ul style="list-style-type: none">• Particules minérales• Gaz (SO₂, H₂S, CO, CO₂...)
Incendies de forêts	<ul style="list-style-type: none">• Particules organiques• Gaz
Vie végétale	<ul style="list-style-type: none">• Particules biologiques (grains de pollen)• Composés chimiques volatils (essences, parfums)
Vie animale	<ul style="list-style-type: none">• Composés chimiques volatils• Gaz (méthane, CO₂...)

Tableau 1 : Origine et composition de la pollution atmosphérique naturelle

De nouveaux composés issus de l'utilisation de combustibles fossiles et des industries sidérurgiques et textiles sont ainsi apparus dans l'atmosphère des grandes agglomérations du 19^e siècle⁴. La première conséquence de cette nouvelle pollution sur la santé humaine entraîne l'apparition d'irritations respiratoires et un accroissement de la mortalité. Ainsi les premières mesures politiques pour essayer de remédier aux pollutions atmosphériques datent de 1810 avec la parution en France d'un décret impérial de Napoléon visant à limiter les odeurs « *insalubres ou incommodes* » de manufactures et d'ateliers. Malgré les tentatives de régulation, l'intérêt économique et industriel a longtemps prévalu sur le bien-être et la santé des populations. Le terme « *smog* », formé à partir des mots anglais *smoke* (fumée) et *fog* (brouillard), est ainsi apparu en 1905 pour décrire le nuage de pollution récurrent au-dessus de la ville de Londres. Ce nuage jaunâtre de pollution nauséabond et visible à l'œil nu, composé de gouttelettes d'eau, de particules en suspension et de dioxyde de soufre, provoquait déjà des irritations des voies respiratoires et perdure dans de nombreuses agglomérations à travers le monde. Le développement automobile puis l'avènement de l'industrie chimique au 20^e et 21^e siècle ont ajouté à cette pollution anthropique historique une vaste gamme de nouvelles molécules comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ou les oxydes d'azote (NO_x) dont les impacts sur l'environnement et la santé soulèvent de grandes interrogations (Tableau 2).

Origine	Polluants
Combustibles fossiles	<ul style="list-style-type: none"> • Particules organiques • Gaz (CO₂, CO) • Hydrocarbure Aromatiques Polycycliques (HAP)
Industries sidérurgiques	<ul style="list-style-type: none"> • Particules minérales et organiques • Gaz (CO₂, CO, SO₂, H₂S)
Industries textiles	<ul style="list-style-type: none"> • Particules (métaux lourds) • Composés chimiques (colorants, fixateurs, solvants)
Activités automobiles	<ul style="list-style-type: none"> • Particules organiques, métaux lourds • Gaz (NO_x, SO₂, CO₂) • Composés chimiques (HAP, COV)
Industries chimiques	<ul style="list-style-type: none"> • Gaz • Composés chimiques (solvants, HAP, COV)

Tableau 2 : Origine et composition de la pollution atmosphérique anthropique

En France, il faut attendre la création de l'Association pour la prévention de la pollution atmosphérique (Appa) en 1958 pour voir la mise en place d'un premier dispositif pérenne de mesures et de lutte contre la pollution atmosphérique. En 1996, la loi LAURE élargit les champs géographiques et techniques des Associations agréées pour la surveillance de la qualité de l'air (Aasqa), impose l'instauration de systèmes de modélisation et de prévision de la pollution et, enfin, renforce le droit à l'information du public. Cette prise de conscience politique et sociétale de l'importance de la qualité de l'air extérieur en France et dans le monde se poursuit par la publication de recommandations pour la mesure et pour la restriction des émissions polluantes⁵. Cependant, selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la pollution de l'air représente actuellement le principal risque environnemental pour la santé humaine. L'exposition à la pollution atmosphérique conduit chaque année au décès prématuré d'environ 3,7 millions de personnes à travers le monde dont 600 000 en Europe. Le coût de cette surmortalité et des maladies cardio-respiratoires provoquées par la pollution extérieure est estimé par l'OMS à 1 400 milliards d'euros uniquement pour la zone Europe. Plus de 90% des citoyens de cette région du monde est exposé annuellement à des niveaux de particules fines supérieures à celles préconisées par l'OMS⁶.

En parallèle de la prise de conscience politique et sociétale du danger que représente un air vicié pour la santé humaine, les chercheurs ont très rapidement constaté d'autres effets de la pollution atmosphérique sur notre environnement ainsi que sur le climat. En effet, certains rayons solaires (infra-rouges, visibles et ultra-violets) qui atteignent notre planète sont directement réfléchis et d'autres sont absorbés par l'atmosphère ou par le sol. A son tour, le sol émet des rayonnements infrarouges qui peuvent également être absorbés par la basse atmosphère. Certains composants gazeux présents dans l'atmosphère terrestre absorbent ces rayonnements infrarouges solaires et terrestres et contribuent ainsi à son réchauffement par effet de serre. Si ces composés sont pour la plupart naturellement présents dans l'atmosphère, ils ont vu leur concentration augmenter depuis l'ère industrielle (Tableau 3). Notre planète subit depuis l'origine des temps des cycles de réchauffement et de refroidissement climatiques, avec des conséquences majeures sur la biodiversité. Cependant, ce qui inquiète la communauté scientifique, c'est l'ampleur et la rapidité du phénomène depuis les dernières décennies.

Molécule	Origine naturelle	Origine anthropique
Vapeur d'eau	✗	
Dioxyde de carbone CO ₂	✗	✗
Méthane CH ₄	✗	✗
Dioxyde d'azote NO ₂	✗	✗
Ozone O ₃	✗	✗
Hydrochlorofluorocarbures		✗
Chlorofluorocarbures (CFC)		✗
Tétrafluorométhane CF ₄		✗
Hexafluorure de soufre SF ₆		✗

Tableau 3 : Origine des principaux gaz à effet de serre

La pollution atmosphérique a également d'autres conséquences environnementales comme les pluies acides qui affectent la fertilité des sols agricoles et accélèrent les phénomènes de corrosion. Les métaux lourds et l'ozone ont également un effet négatif sur le développement végétal. Devant l'importance de cet impact environnemental et climatique de la pollution atmosphérique, les décideurs politiques ont pris conscience de la nécessité d'agir collectivement.

C'est en 1972 lors de la conférence de Stockholm que, pour la première fois, des experts scientifiques internationaux ont mis en évidence l'influence de l'homme sur le changement climatique⁷. Ce phénomène climatique mondial a des répercussions sur la fonte glaciaire, le niveau des océans, les événements climatiques extrêmes mais également la distribution végétale et animale sur l'ensemble de notre planète. En 1992, 170 états ont adopté l'agenda 21 lors de la conférence de Rio et fixé des objectifs communs pour limiter le réchauffement climatique. De nombreuses autres conventions ont progressivement fait avancer ce projet comme celle de Kyoto en 1993 au cours de laquelle les premières mesures contraignantes pour les états ont été définies ou, plus récemment, la COP21 de Paris au terme de laquelle les états se sont engagés à plus de transparence sur les objectifs, les mesures, les actions menées et les résultats obtenus. Ces actions groupées rencontrent comme principale opposition le développement technologique et démographique.

Cependant, si l'ensemble des décisions prises lors de ces conférences ont pour objectif premier de limiter le réchauffement climatique et son impact sur l'environnement, certaines peuvent parfois être controversées quant à la santé humaine. En effet, stimuler l'utilisation de ressources renouvelables pour la fourniture d'énergie et ainsi limiter la consommation de ressources fossiles est bénéfique pour la balance carbone mais a eu pour conséquence une augmentation des émissions de particules fines et de nombreuses molécules toxiques par l'utilisation domestique du bois de chauffage. De même le subventionnement en France du carburant diesel en raison de son meilleur rendement de combustion et de sa plus faible émissivité en CO et CO₂ avait pour objectif de limiter le réchauffement climatique mais a, malheureusement, accentué les émissions de particules fines néfastes pour la santé. Enfin, l'amélioration des performances énergétiques des bâtiments dans l'objectif de diminuer la consommation des calories de chauffage s'est faite en rendant les habitations

plus étanches. Une des conséquences inattendue a été l'augmentation des concentrations des polluants de l'air intérieur.

Ainsi, la problématique mondiale de la pollution requiert effectivement des politiques de gestion des risques comme celles mises en place en 2006 par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS)⁸. Cependant ces politiques très complexes nécessitent de nombreuses données sur les mesures et les modélisations des pollutions mais également des données sur les impacts mesurés ou prédits sur la santé des populations exposées. Toutes ces informations permettent d'effectuer des projections, d'estimer l'efficacité des actions futures et aident à la prise de décisions.

Plusieurs indicateurs de la pollution atmosphérique ont ainsi été choisis et sont mesurés dans de nombreux pays pour alimenter les bases de données de l'OMS. En France, les acteurs de ce dispositif de surveillance de la qualité de l'air sont :

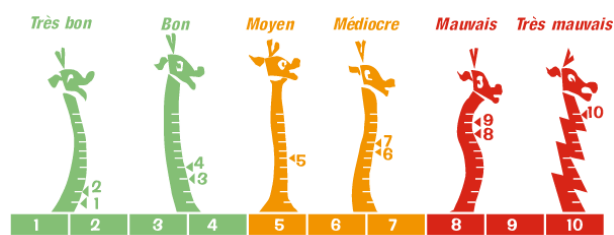
- Le Laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air (Lcsqa) qui, depuis 2011, coordonne le dispositif de surveillance. C'est un groupement d'intérêt scientifique constitué de l'Institut national de l'environnement industriel et des risques (Ineris), du Laboratoire National de métrologie et d'Essais (LNE) et de l'Ecole des Mines de Douai.
- Les Associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (Aasqa) qui, dans chaque région, réalisent les mesures à l'aide de dispositifs fixes ou mobiles.
- La fédération Atmo France qui anime le réseau national des Aasqa et contribue à la diffusion des informations.
- Le Centre interprofessionnel technique d'études de la pollution atmosphérique (Citepa) qui réalise l'inventaire des émissions atmosphériques polluantes.

La surveillance de la qualité de l'air réalisée par les acteurs de ce réseau est effectuée quotidiennement grâce à l'utilisation de stations fixes équipées d'instruments de mesures automatiques. La couverture du territoire est complétée par des unités mobiles et des prélèvements ponctuels analysés en laboratoire pour certains composés. Plusieurs types de stations de mesure de la qualité de l'air couvrent ainsi notre territoire : des stations de fond rural mesurent le bruit de fond environnemental et le niveau d'exposition des écosystèmes à d'éventuelles sources de pollution à longue distance, des stations de fond urbain mesurent la pollution à laquelle la majorité de la population est exposée, des stations de trafic implantées à proximité d'infrastructures routières et enfin des stations industrielles implantées sur des zones représentatives des niveaux les plus élevés auxquels les populations riveraines peuvent être exposées.

La composition en polluants atmosphériques dépend donc des sources de pollution, de leur proximité et des conditions climatiques (vent, précipitations). Cependant, du fait des échanges, il est parfois difficile de séparer pollution extérieure et intérieure⁹.

Les polluants surveillés par ce réseau national sont :

- Les particules
- Le dioxyde de soufre
- Les oxydes d'azote
- L'ozone
- Les métaux lourds
- Le benzène
- Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)



www.atmo-France.org

Depuis 2004, l'information du grand public sur la qualité de l'air se fait par l'intermédiaire de l'indice ATMO et de son pictogramme en forme de girafe dont l'attitude et la couleur varient en fonction de la valeur de cet indice. Plusieurs sous indices d'alerte (entre 1 et 10 par rapport aux seuils réglementaires) sont établis pour le dioxyde de soufre (SO₂), le dioxyde d'azote (NO₂), l'ozone (O₃) et les poussières fines (PM₁₀). L'indice atmo (également entre 1 et 10) est déterminé par le maximum de l'ensemble des sous indices.

A. Les particules PM₁₀ et PM_{2.5}

Les particules en suspension dans l'air, qu'elles soient d'origine naturelle ou anthropique, constituent la pollution atmosphérique la plus ancienne. Elles sont divisées en plusieurs catégories non pas en fonction de leur origine ou de leur composition mais en fonction de leur diamètre car celui-ci conditionne leur pénétration dans les organismes. On considère ainsi que des particules d'un diamètre supérieur à 5 µm seront retenues au niveau du nez ou de la trachée tandis que des particules très fines, d'un diamètre inférieur à 1 µm, pourront pénétrer au plus profond des alvéoles pulmonaires. De nombreuses études ont montré qu'une exposition aiguë aux particules provoque des irritations des voies respiratoires pouvant avoir des conséquences sur la fonction vasculaire, le rythme cardiaque et conduire à l'hospitalisation ou au décès prématuré des personnes les plus fragiles. Une exposition chronique aux particules dans l'air engendre un risque accru de maladies cardiovasculaires, respiratoires et de cancers¹⁰, ce qui a justifié sa classification en agent cancérigène avéré par l'OMS en 2013. Dans le cadre de la surveillance de la qualité de l'air extérieur, deux sous catégories de particules sont mesurées : les particules dont le diamètre est inférieur à 10 µm (PM₁₀) et les particules dont le diamètre est inférieur à 2.5 µm (PM_{2.5}). Les premières sont principalement produites par le secteur résidentiel, l'industrie, l'agriculture et le trafic routier tandis que les plus fines sont essentiellement issues de la combustion domestique du bois de chauffage¹¹. La directive 2008/50/CE fixe les seuils annuels pour la protection de la santé humaine à 40 µg m⁻³ pour les PM₁₀ et 25 µg m⁻³ pour les PM_{2.5}.

B. Le dioxyde de soufre (SO₂)

Le dioxyde de soufre est, avec les particules en suspension dans l'air, un des composants du « smog » caractéristique des pollutions atmosphériques des grandes agglomérations. Il est principalement émis par le secteur industriel et par le trafic routier. Le SO₂ est un gaz irritant pour les voies respiratoires et les yeux. Il se transforme en acide sulfurique qui contribue à l'acidification et à l'appauvrissement des sols ainsi qu'à la corrosion et à la détérioration des bâtiments. En France, le SO₂ a fortement diminué à partir des années 1980, suite à la conversion à l'énergie nucléaire avec pour conséquence la baisse de consommation des combustibles fossiles par l'industrie puis par la mise en place de limites de teneur en soufre des carburants. En 2014, aucune station n'a mesuré de concentration moyenne annuelle supérieure à la limite de 50 µg m⁻³ mais des concentrations ponctuellement élevées ont été mesurées à proximité de quelques centres industriels et de raffineries.

C. Les oxydes d'azote (NO_x)

Le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂) sont souvent regroupés sous le terme NO_x qui, sous rayonnement lumineux, participent à la formation de l'ozone (O₃) et contribuent à la formation de particules secondaires par réactions chimiques avec d'autres polluants de l'air. Ils participent également au phénomène de pluies acides et à l'eutrophisation des eaux. Le NO₂ est d'autre part fortement irritant pour les voies respiratoires. Les NO_x sont essentiellement émis par la combustion de carburants fossiles et leur détection se superpose au trafic automobile (Figure 1). Malgré la diminution des émissions, la prédominance de véhicules diesel dans le parc automobile français, l'augmentation du nombre de véhicules et l'intensification du trafic sont les principales limites au respect des seuils annuels pour la protection humaine fixés à ce jour à 50 µg m⁻³.

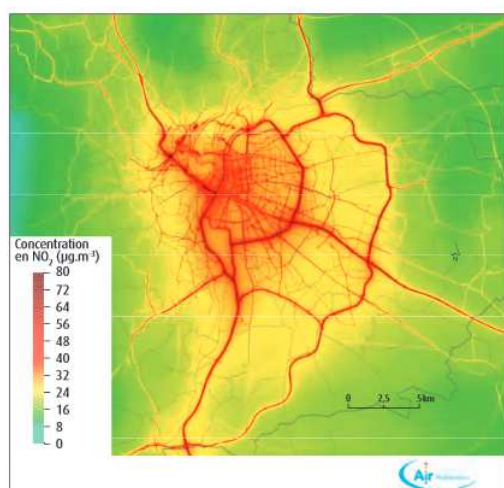


Figure 1 : Cartographie de la concentration moyenne annuelle en NO₂ sur l'agglomération lyonnaise en 2014¹².

D. L'ozone (O₃)

L'ozone est un polluant secondaire de basse atmosphère produit principalement par des réactions photochimiques complexes entre les NO_x, les COV, le monoxyde de carbone et le méthane sous rayonnement UV. C'est un oxydant très fort ayant une durée de vie longue (plusieurs jours) et dont l'impact sur l'environnement et la santé est important. Sa concentration dépend donc des concentrations en polluants primaires, essentiellement liées à la combustion d'hydrocarbures fossiles, et est fortement impactée par les conditions météorologiques d'ensoleillement et de vent. Les pics de pollution d'ozone ont donc majoritairement lieu l'été en zone urbaine ou périurbaine sous le vent des agglomérations. L'ozone provoque la nécrose foliaire des plantes et peut affecter les rendements de productions agricoles. Chez l'homme, l'ozone peut pénétrer profondément dans les poumons et provoquer des irritations respiratoires pouvant aller jusqu'à l'œdème pulmonaire, des maladies respiratoires chroniques comme l'asthme et une surmortalité. En France, la limite pour la protection de la santé humaine de 120 µg m⁻³ en maximum journalier sur 8 heures ne devant pas être dépassée plus de 25 jours par an est atteinte chaque année en région Provence-Alpes-Côte d'Azur et en Île-de-France. La tendance est à la diminution de ces pics de pollution à l'ozone par actions sur les polluants primaires mais varie en fonction de l'ensoleillement et des conditions éoliennes.

E. Les métaux lourds

Le plomb (Pb), l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le nickel (Ni) et le mercure (Hg) constituent les métaux lourds dont la réglementation impose le suivi. Ils sont émis dans l'atmosphère sous forme de particules et sont essentiellement produits par l'activité industrielle et le trafic routier. Ces polluants

s'accumulent dans les organismes et peuvent avoir un effet délétère sur la santé (système nerveux, fonctions respiratoires, hépatiques et rénales). Leur dispersion dans l'environnement affecte également l'écosystème et toute la chaîne alimentaire au cours des ans. Ces polluants étaient fortement représentés lors de leur mise sous surveillance mais la politique environnementale a permis de réduire grandement cette pollution (Figure 2).

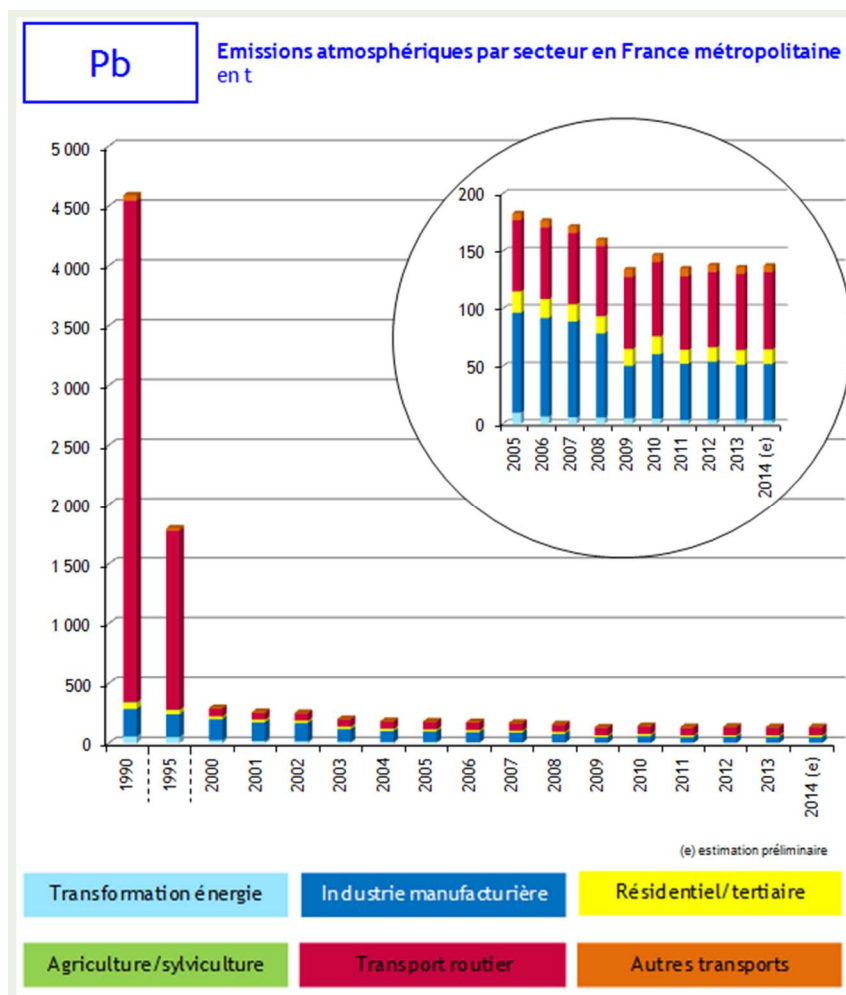


Figure 2 : Evolution de l'émission atmosphérique en plomb en France (en tonne par an. Source CITEPA / Format SECTEN – Avril 2015).

Avant de présenter les polluants suivants, il convient de prendre le temps de bien définir la vaste famille des COV. Le paragraphe 17 de l'article 2 de la directive 1999/13/CE du Conseil du 11 mars 1999 relative à « la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations » définit un COV ainsi :

« Tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. Aux fins de la présente directive, la fraction de créosote qui dépasse cette valeur de pression de vapeur à la température de 293,15 K est considérée comme un COV ».

Ainsi de nombreux composés chimiques tels que les hydrocarbures, les aldéhydes, les cétones ou les alcools entrent dans la catégorie des COV. Cependant, une première distinction est généralement faite pour le méthane CH₄ qui est un COV particulier, présent naturellement dans l'air.

La dénomination COVNM (Composés Organiques Volatils Non Méthanique) est alors employée. D'autres distinctions permettent de regrouper des molécules qui partagent une même structure comme les Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques (HAM) et Polycycliques (HAP) ou celles qui partagent un comportement proche comme les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène).

F. Le benzène (C₆H₆)

Le benzène est un Hydrocarbure Aromatique Monocyclique (HAM) parmi les plus toxiques des composés organiques volatils (COV) et classé comme agent cancérigène avéré par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) depuis 1987. C'est un précurseur important pour la synthèse de nombreux composés organiques (matières plastiques, solvants, parfums...); il était utilisé comme additif antidétonant dans l'essence et peut être produit par la combustion incomplète du bois. Sa présence dans l'air extérieur est principalement due au secteur résidentiel, au secteur industriel et au trafic routier. L'exposition à ce polluant provoque chez l'homme des symptômes hématologiques graves (anémie, leucémie). Son seuil annuel pour la protection de la santé humaine est fixé à 5 µg m⁻³.

G. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Les HAP forment une vaste famille de polluants organiques persistants contenant au moins 2 cycles aromatiques. Ils sont bio-accumulables dans les tissus vivants du fait de leur hydrophobie et présentent une forte toxicité hépatique, hématologique ou immunologique. Certains comme le benzo[a]pyrène sont également cancérigènes et tératogènes. Ils sont principalement émis par la combustion du bois de chauffage et par le secteur industriel; ils peuvent être transportés sur de longues distances et leurs concentrations sont affectées par les conditions climatiques. Peu volatils, ces composés polycycliques sont généralement adsorbés sur les particules en suspension. La surveillance des HAP est relativement récente (2004) et, du fait de leur grande toxicité, leur seuil annuel pour la protection humaine est très bas (1 ng m⁻³ pour le benzo[a]pyrène).

III. Qualité de l'air intérieur

Si la qualité de l'air extérieur fait l'objet depuis plusieurs décennies de réglementations qui permettent aujourd'hui de constater une diminution globale de la pollution dans les grandes agglomérations européennes et françaises¹², la pollution de l'air intérieur a, quant à elle, été longtemps sous-estimée. L'augmentation des affections respiratoires et des allergies dans les populations urbaines a récemment mis en évidence ces pollutions insidieuses¹³. L'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) a ainsi été créé en France en 2001 pour pallier au manque d'information sur l'exposition des populations à la pollution intérieure. En effet, contrairement aux pollutions de l'air extérieur qui parfois sont perceptibles à l'œil nu comme les particules en suspension dans le « smog » ou par l'odorat comme les gaz soufrés, la pollution de l'air intérieur fait intervenir des molécules chimiques différentes et variées (Tableau 4). Avec le développement de matériaux composites pour la construction et l'ameublement, la gamme de polluants de l'air intérieur s'est très largement élargie et les concentrations ont globalement augmenté. Plusieurs études ont ainsi montré que de nombreux composés organiques volatils étaient détectés dans l'air intérieur à des concentrations bien plus élevées qu'à l'extérieur (Figure 3), à l'exception de l'ozone et du dioxyde d'azote¹⁴. *Gallego et al* ont ainsi identifié pas moins de 113 composés organique volatils (COV) issus de solvants, de colles ou de peintures dans l'air intérieur d'une habitation¹⁵.

Origine	Polluants
Air extérieur	<ul style="list-style-type: none"> • Particules organiques et minérales • Gaz (CO₂, CO, Radon) • Hydrocarbure Aromatiques Polycycliques (HAP)
Matériaux de construction	<ul style="list-style-type: none"> • HAP (solvants) • COV (revêtements plastifiés, peintures, colles)
Ameublement	<ul style="list-style-type: none"> • HAP (solvants) • COV (vernis, colles, peintures, matières plastiques)
Appareils de combustion	<ul style="list-style-type: none"> • Particules organiques • Gaz (CO, CO₂) • COV
Nettoyage / bricolage	<ul style="list-style-type: none"> • Particules organiques • Composés chimiques (solvants, HAP) • COV
Animaux domestiques	<ul style="list-style-type: none"> • Particules organiques (poils, virus, bactéries, acariens) • Gaz (CO₂)
Activité humaine	<ul style="list-style-type: none"> • Particules biologiques (virus, bactéries, moisissures) • Gaz (CO₂) • COV (cosmétique)

Tableau 4 : Origine et nature des polluants de l'air intérieur

D'autre part, la modification des modes de vie sédentaires et citadines ont pour conséquence une augmentation du temps passé dans des espaces confinés comme les logements, les lieux de travail et les transports en commun. Ainsi, on considère qu'aujourd'hui en France, un enfant passe en moyenne entre 75 et 90 % de son temps dans un espace confiné¹⁶. Plusieurs études ont montré qu'une exposition chronique aux polluants de l'air peut favoriser l'apparition de cancers du poumon ou de la vessie¹⁷. En 2013, le Centre International de la Recherche sur le Cancer (CIRC) a ainsi classé la pollution de l'air intérieur dans son ensemble comme cancérigène pour l'homme au même titre que les

particules de l'air extérieur. Depuis les années 1970 est progressivement apparu le syndrome du bâtiment malsain ou « Sick Building Syndrome » (SBS) ^{18,19}. Ce syndrome se caractérise par des combinaisons de symptômes ou de maladies médicalement inexplicables, pouvant apparaître sous forme d'épidémies et ayant pour point commun un lieu de travail ou d'habitation, de construction ou de rénovation récente. Bien que son diagnostic soit difficile à établir, il concerne une proportion importante de la population et est généralement associé à des contaminants chimiques et biologiques provenant de l'air urbain et/ou des matériaux du bâtiment lui-même, du mobilier ou des produits d'entretien. Il se caractérise par des irritations de la peau et des muqueuses, des maux de tête, une fatigue anormale ou des symptômes respiratoires (asthme, toux chroniques...). Dans un rapport de 1984, l'OMS estimait que ce syndrome touchait jusqu'à 30% des bâtiments nouvellement construits dans le monde et ce taux ne cesse de progresser.

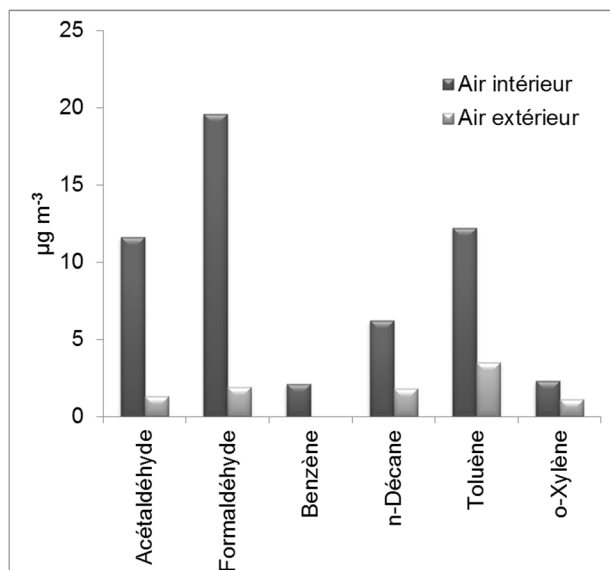


Figure 3 : Quantification de polluants atmosphériques dans l'air intérieur et dans l'air extérieur. (données extraites de Kirchner S. et al 2007¹⁴).

De même que pour l'air extérieur, l'Organisation Mondiale de la Santé donne des recommandations pour la mesure des polluants de l'air intérieur ainsi que des limites d'exposition basées sur des études épidémiologiques. De nombreux pays mettent actuellement en place des législations pour limiter l'exposition de leur population. Ainsi depuis 2012 en France, les nouveaux produits de construction et de décoration mis sur le marché doivent être munis d'une étiquette d'information sur leur émissivité pour que les professionnels et le grand public soient informés. Le code de l'environnement français (décret n° 2015-1926 du 30 décembre 2015) impose également la surveillance de la qualité de l'air dans certains établissements recevant du public. La première échéance, fixée à 2018, concerne les crèches, écoles maternelles et écoles primaires.

En se basant sur les premières études épidémiologiques, l'Organisation Mondiale de la Santé a ainsi listé une série de polluants de l'air intérieur dont elle recommande de mesurer les concentrations et d'en limiter l'exposition des populations.

A. Radon

Le radon est un gaz rare radioactif, incolore et inodore présent naturellement dans les roches granitiques et que l'on retrouve également dans les résidus de l'industrie du pétrole et du gaz naturel. La teneur moyenne de l'air extérieur est de 10 à 30 Bq m⁻³ tandis que la radioactivité due au radon de l'air intérieur est estimée à 39 Bq m⁻³. C'est un agent cancérigène notamment au niveau du poumon et sa concentration associée à un risque sur l'espérance de vie est de 1 670 Bq m⁻³ pour une exposition à long terme de personnes non-fumeuses²⁰.

B. Les particules fines

Comme le benzène, les particules fines sont retrouvées à la fois dans les polluants de l'air extérieur et de l'air intérieur. Elles peuvent être apportées par l'air extérieur mais ont également leurs sources d'émission à l'intérieur des logements. La combustion d'hydrocarbures et de matières organiques (bois, charbon) pour le chauffage et la cuisine est la principale source de particules organiques dans les habitations, notamment dans les pays en voie de développement. Les autres combustions de bougies ou d'encens participent également à la pollution particulaire de l'air intérieur. La présence d'animaux est également une source importante de particules organiques (poils, poussière) et biologiques (acariens, virus et bactéries). Enfin l'activité humaine est elle-même génératrice de poussières et d'aérosols organiques et biologiques.

C. Le monoxyde de Carbone (CO) et dioxyde de Carbone (CO₂)

Le monoxyde de carbone est un gaz inodore et incolore qui résulte généralement de combustions incomplètes et sa grande affinité pour l'hémoglobine en fait un composé très dangereux pour la santé humaine et animale²¹. Sa présence dans l'air extérieur est assez rare et correspond à une mauvaise ventilation dans les tunnels ou les parkings. Il participe cependant au phénomène d'acidification et concourt à la photo-formation de l'ozone. Aujourd'hui c'est surtout dans l'air intérieur que ce polluant atmosphérique représente un enjeu sanitaire. Une exposition aiguë au monoxyde de carbone peut être létale mais une exposition chronique peut également avoir des incidences cardiaques graves. Les seuils d'expositions sont fixés à 100 mg m⁻³ pendant 15 minutes, 35 mg m⁻³ pendant 1 heure et 7 mg m⁻³ pendant 24 heures. Le dioxyde de carbone quant à lui est naturellement présent dans l'air dont il représente environ 0,04 %. Il est produit par la combustion mais également par la respiration animale et végétale. Il devient toxique à partir de 1 % en provoquant une acidose sanguine ; la perte de connaissance survient à partir de 15 % et la mort au-dessus de 25 %. Le dioxyde de carbone est fixé sous forme de matière organique par le processus de photosynthèse des végétaux et sa concentration dans l'air intérieur est un bon indice de la qualité générale de l'air et de la bonne ventilation d'un espace clos.

D. Le formaldéhyde

Le formaldéhyde est actuellement un des polluants de l'air intérieur les plus surveillés. Tout d'abord à cause de sa grande dangerosité puisqu'il provoque des irritations oculaires et respiratoires et tout comme le benzène, le formaldéhyde est classé dans la catégorie des agents cancérigènes (groupe 1). D'autre part, sa présence dans la composition de nombreux matériaux comme le bois, les colles, certaines résines, certains polymères ou des composés plastique utilisés pour la construction, l'ameublement et la décoration font du formaldéhyde un COV caractéristique de la pollution de l'air intérieur. Sa concentration dans l'air intérieur est donc fortement soumise à restrictions (50 µg m⁻³ pour une exposition à court terme de 2 heures et 10 µg m⁻³ pour des expositions à long terme supérieures à un an).

E. Autres COV

Du fait de leur toxicité, plusieurs autres composés organiques volatils présents dans l'air intérieur sont également surveillés. L'agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail a ainsi hiérarchisé 56 polluants d'intérêt dont quelques-uns sont listés ci-dessous.

Le naphthalène est un Hydrocarbure Aromatique Polycyclique dont l'odeur caractéristique est facilement détectable par l'odorat humain. Il est utilisé comme antimites mais entre également dans la

composition des phtalates et divers agents plastifiants, résines, teintures, insecticides ou répulsifs. Le naphtalène, toxique chez l'homme et l'animal, provoque des irritations des voies respiratoires et digestives ainsi que des anémies hémolytiques. Il est cancérigène pour le rat mais aucune étude épidémiologique ne permet de conclure pour le moment à d'éventuels effets cancérigènes chez l'homme. La limite d'exposition à long terme (> 1 an) est de $10 \mu\text{g m}^{-3}$.

Le trichloréthylène (C_2HCl_3) est un solvant peu inflammable utilisé pour le dégraissage de pièces métalliques. Il sert aussi de solvant dans les décapants de peintures, les lubrifiants, les peintures, les vernis, les pesticides, les caoutchoucs, les élastomères et entre également dans la composition de certains adhésifs. Il est non combustible mais ses vapeurs en présence d'oxygène sont explosives. Il se décompose en trois gaz extrêmement toxiques : le monoxyde de carbone (CO), l'acide chlorhydrique (HCl) et le dichlore (Cl_2). C'est un composé chimique toxique pour le système nerveux central, irritant pour la peau et les muqueuses. Il est classé comme cancérigène et sa valeur limite d'exposition professionnelle sur 8 heures est de 54mg m^{-3} .

Le tétrachloroéthylène (C_2Cl_4) est également un solvant qui sert au dégraissage des pièces métalliques mais également au nettoyage à sec des vêtements. Le tétrachloroéthylène pénètre facilement par les voies respiratoires et digestives puis s'accumule dans les tissus riches en lipides. Il est faiblement toxique mais sa cible principale est le système nerveux central. Plusieurs études ont démontré ses effets cancérigènes sur divers organes chez l'homme qui justifient sa classification en agent cancérigène probable (2A) par le CIRC. La valeur d'exposition limite recommandée pour ce produit est de $0,25 \text{mg m}^{-3}$ sur le long terme (>1 an).

Plusieurs Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques potentiellement cancérigènes sont également détectés dans l'air intérieur. Peu volatils ils sont généralement associés à des particules en suspension. Bien que retrouvés dans l'air intérieur, ils sont généralement émis par le trafic routier, l'activité industrielle et le chauffage domestique. L'inhalation des particules expose les individus à des mélanges de HAP dont les effets cocktail sont parfois difficiles à interpréter. Le benzo[a]pyrène (B[a]P) est considéré comme un indicateur représentatif de cette famille de produit. Sa toxicité est bien documentée, notamment vis-à-vis de l'ADN, ce qui en fait un agent cancérigène et mutagène.

Dans le cadre des tests normalisés d'efficacité des épurateurs d'air (XP B44-200 « *Épurateurs d'air autonomes pour applications tertiaires et résidentielles* » et XP-B44-013 « *Photocatalyse - Méthode d'essais et d'analyses pour la mesure d'efficacité de systèmes photocatalytiques pour l'élimination des composés organiques volatils/odeurs dans l'air intérieur en recirculation - Test en enceinte confinée* »), un mélange de COV est généralement utilisé comme représentatif des différentes familles de composés rencontrés dans l'air intérieur. Le formaldéhyde est généralement associé à un composé de la famille BTEX (Toluène), à l'acétaldéhyde, à un hydrocarbure (Heptane, Hexane) et à l'acétone.

Résumé

L'impact de la pollution atmosphérique sur l'environnement et la santé humaine est un problème global qui concerne l'ensemble de la planète. L'accroissement de la population humaine, l'agriculture intensive et le développement industriel créent une pollution de l'air extérieur qui aujourd'hui devient préoccupante pour notre santé et notre environnement. Même dans un environnement rural (Figure 4), l'air extérieur peut être pollué par l'activité agricole (engins agricoles, pesticides, herbicides, élevage) et par l'écosystème naturel. Les concentrations de ces polluants varient en fonction des conditions climatiques et certains polluants peuvent être détectés à de grandes distances de leur lieu d'émission. Dans un environnement urbain les polluants de l'air extérieur sont encore plus nombreux et sont essentiellement d'origine anthropique (trafic routier, chauffage domestique, activité industrielle). D'autre part un mode de vie sédentaire et urbain expose les hommes à la pollution de l'air intérieur dont l'effet délétère sur la santé a récemment été mis en évidence et nécessite de nouvelles solutions de traitement. Que ce soit dans des locaux professionnels ou domestiques, les matériaux composites de construction et d'ameublement émettent de nombreux COV. D'autre part, les combustions domestiques (chauffage et cuisine) ainsi que l'utilisation de détergents complètent cette gamme de polluants intérieurs néfastes pour la santé. Le simple renouvellement de l'air intérieur par de l'air extérieur devenant de moins en moins satisfaisant, de nouvelles méthodes de traitement sont actuellement développées pour diminuer les concentrations de ces polluants tout en limitant la consommation d'énergie.

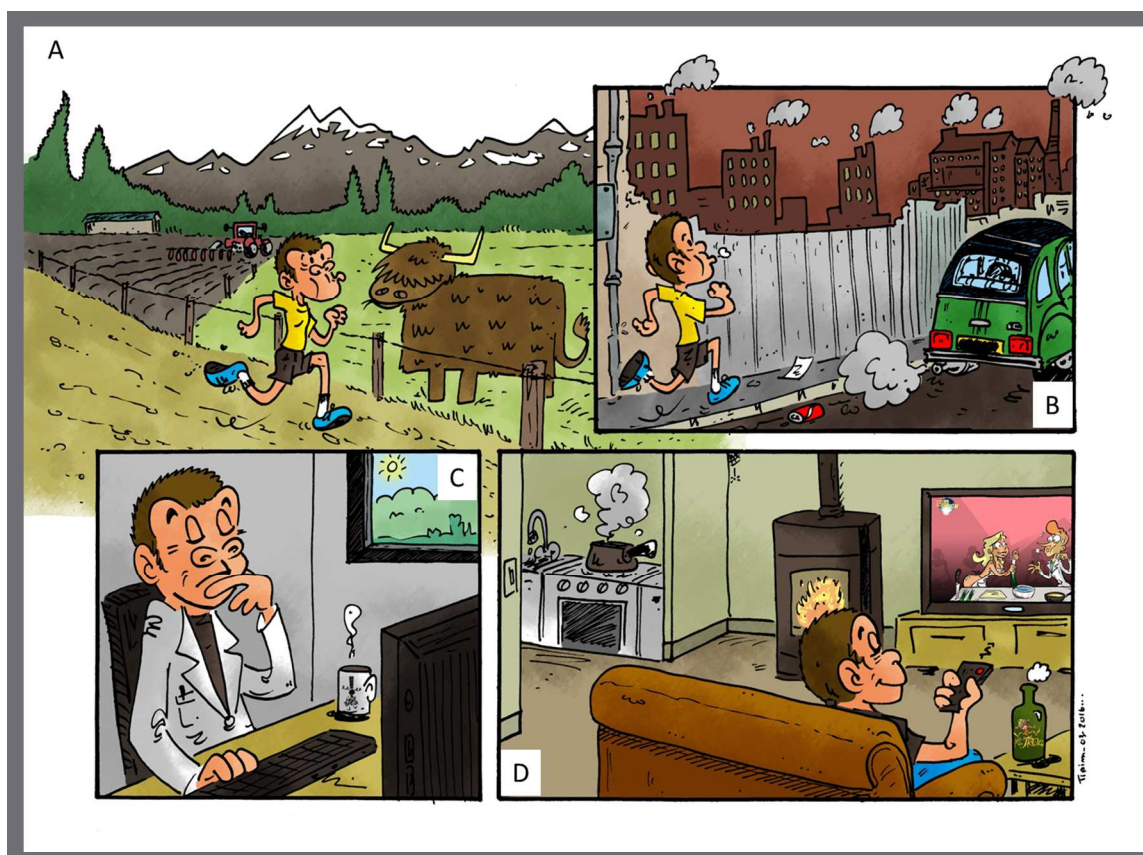


Figure 4 : Illustration des expositions aux pollutions atmosphériques. A : pollutions de l'air rural. B : pollution de l'air extérieur urbain. C : pollution de l'air intérieur professionnel. D : pollution de l'air intérieur domestique²².

Le chapitre suivant fera une synthèse des méthodes de mesure des polluants atmosphériques avant de présenter les principales méthodes de traitement actuellement disponibles. Enfin, une attention plus particulière sera portée aux méthodes photochimiques (photocatalyse et photosensibilisation) pour le traitement de ces polluants.

Chapitre 2 : Mesure et traitement de la pollution atmosphérique

I. Mesure de la pollution atmosphérique

La mesure, le suivi et la modélisation de la pollution atmosphérique sont les premières étapes indispensables à la compréhension de la nature et de l'origine des polluants avant de rechercher d'éventuelles corrélations avec des effets sur les écosystèmes ou la santé humaine. En ce qui concerne la qualité de l'air extérieur, des mesures automatisées ont lieu sur l'ensemble du territoire français. Ces stations de mesures réparties sur le territoire national afin d'enregistrer la pollution rurale, urbaine et industrielle, utilisent des analyseurs automatiques et sont complétées par des mesures ponctuelles analysées en laboratoire.

A. Stations automatisées de mesure de la pollution extérieure

L'analyse des particules en suspension peut se faire à l'aide d'un analyseur optique ou par microbalance oscillante donnant des informations en continu sur la concentration, la taille et la nature des particules inhalables (TSP *Total Suspension Particules*, PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁). Des analyseurs de gaz en ligne permettent la mesure en continu des NO_x par chimiluminescence, de l'ozone par absorption UV, du monoxyde de carbone par spectroscopie infrarouge, du SO₂ par émission de fluorescence, des hydrocarbures totaux par chromatographie en phase gaz à détecteur à ionisation de flamme et des composés organiques volatils par chromatographe en phase gaz équipé d'un détecteur à photo-ionisation.

B. Prélèvements ponctuels actifs

Des mesures ponctuelles de la pollution peuvent être réalisées en complément des stations automatisées pour mesurer des polluants spécifiques. Un échantillon d'air est alors collecté avec ou sans pré-concentration puis analysé à posteriori au laboratoire d'analyses²³. Quelques précautions doivent cependant être prises pour que l'analyse à posteriori soit correcte. La première est de raccourcir au maximum le délai entre le prélèvement et son analyse pour prévenir ainsi un biais dû à l'instabilité éventuelle des composés. Le second est de s'assurer que la méthodologie de prélèvement n'induit aucun biais par adsorption ou condensation d'un composé sur l'équipement ou par réaction avec d'autres constituants de l'atmosphère ou de l'équipement. Dans le cas de prélèvement sans pré-concentration, l'échantillonnage se fait par remplissage d'un conteneur dont le matériau constitutif ne doit pas réagir avec les composés à analyser. Si le volume de prélèvement est suffisant, plusieurs mesures peuvent être effectuées sur le même échantillon. Les conteneurs sont généralement des ampoules de verre sous vide, des conteneurs métalliques sous vide (canisters) ou des sacs de prélèvement remplis par dépression à l'aide d'une pompe à vide. Il est essentiel que ces conteneurs ne polluent pas l'échantillon (matériaux ou corps de pompe), qu'ils ne créent pas de pertes (fuites ou adsorption) ni de réactions parasites (température, rayonnement lumineux ou catalyse). Enfin pour que la mesure soit comparable à celles réalisées dans les stations automatisées, il convient d'apporter

une attention particulière sur le volume et le lieu du prélèvement ainsi que sur les conditions environnementales (météo, activité humaine agricole ou industrielle).

Les polluants atmosphériques non stables comme les particules ou les composés chimiques réactifs comme le formaldéhyde ainsi que les polluants en faibles concentrations peuvent être quantifiés par un prélèvement actif avec pré-concentration. Il s'agit alors de transférer par pompage les composés de la phase gazeuse à une phase solide (adsorption) ou aqueuse (absorption). Pour les particules, l'air est généralement passé par une série de filtres capables de séparer les différentes granulométries tandis que dans le cas des COV, l'air à analyser est pompé à travers un tube contenant un lit d'un ou plusieurs adsorbants. Les principales familles d'adsorbants utilisés pour pré-concentrer les COV sont les charbons actifs, les noirs de carbones graphités, les tamis moléculaires de carbone ou les polymères organiques poreux. L'analyse en laboratoire des COV ainsi collectés se fait ensuite par thermo-désorption à contre sens du prélèvement et analyse par chromatographie en phase gazeuse. Plusieurs paramètres sont cependant à prendre en compte lors de ce prélèvement actif avec pré-concentration : tout d'abord, il convient de quantifier le volume d'air prélevé pour calculer ensuite les concentrations in-situ ; ensuite, une attention toute particulière doit être portée sur le volume de percée, c'est-à-dire le volume maximum d'échantillon que l'on peut faire passer à travers l'adsorbant sans que les analytes ayant la plus faible affinité pour celui-ci ne soient élués ; enfin, il est nécessaire de tenir compte de l'hygrométrie et de la température au moment du prélèvement, paramètres qui peuvent influencer les phénomènes d'adsorption.

C. Prélèvements ponctuels passifs

D'autres prélèvements ponctuels peuvent être réalisés sur le terrain sans action de pompage. Ces prélèvements passifs se basent sur la diffusion des composés vers l'adsorbant en fonction de leur coefficient de diffusion moléculaire. Les temps d'échantillonnage dépendent donc non seulement des substances à analyser mais également de la géométrie de l'échantillonneur (tubes ou badges). Ces prélèvements passifs sont réalisés sur une gamme de temps assez longue (de plusieurs heures à plusieurs jours) ce qui permet d'obtenir des valeurs d'exposition moyennes très utiles pour qualifier les ambiances de travail ou la qualité de l'air intérieur. Ces prélèvements passifs concernent essentiellement les COV et plus particulièrement le formaldéhyde dont l'effet délétère sur la santé est redouté²⁴.

Le formaldéhyde est un composé peu stable qui réagit facilement avec les fonctions nucléophiles comme les amines. D'autre part son seuil d'alerte pour la santé dans l'air intérieur est très bas ($10 \mu\text{g m}^{-3}$) et sa quantification par chromatographie en phase gazeuse est peu sensible du fait de son faible nombre de carbone. C'est pourquoi le formaldéhyde est généralement quantifié par prélèvement avec pré-concentration. La méthode de référence (NF ISO 16000-3) du dosage du formaldéhyde se fait par le prélèvement d'un volume d'air à travers une solution ou une cartouche d'adsorbant contenant de la 1,4-dinitrophénylhydrazine qui va réagir spécifiquement avec les composés carbonyles présents dans l'air. Les produits obtenus lors de cette réaction de dérivatisation sont ensuite élués par un solvant, séparés et quantifiés par Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC). Plusieurs systèmes munis de capteurs actifs ou passifs composés de xérogels ont été mis au point pour répondre à la demande réglementaire de mesure du formaldéhyde dans l'air intérieur pour les lieux accueillant du public.

II. Traitement de la pollution atmosphérique

La pollution de l'air, par son importance et sa composition complexe, nécessite aujourd'hui une action collective pour réduire son impact sur le climat, l'environnement et la santé humaine. L'importance sociétale et économique de ces pollutions de l'air intérieur pousse actuellement les gouvernements à définir des recommandations pour la mesure, la limitation des émissions mais également pour le traitement de l'air, notamment dans les lieux publics. Sur ce sujet comme sur beaucoup d'autres, tous les hommes ne sont pas égaux et certains pays subissent plus durement cette pollution, notamment les pays en fort développement industriel comme la Chine ou les pays les plus pauvres. Plusieurs solutions sont envisageables pour réduire la part anthropique de cette pollution : tout d'abord en menant des actions préventives, ensuite en limitant la dispersion d'un polluant et enfin en traitant l'air pour détruire les polluants présents. En ce qui concerne plus particulièrement la pollution de l'air intérieur, la solution la plus ancienne et la plus simple consiste à le renouveler par de l'air extérieur. Bien que de nombreuses études confirment que l'air intérieur contient un plus grand nombre de polluants et en quantités plus importantes, l'aération n'est cependant possible qu'à la condition que l'air extérieur soit sain ce qui, en fonction des conditions climatiques et géographiques, est de moins en moins vrai dans les grandes agglomérations²⁵. D'autre part, dans un contexte mondial d'économie d'énergie, un renouvellement d'air est défavorable car consommateur de calories de chauffage. C'est pourquoi d'autres techniques de traitement de l'air, comme la filtration ou l'ozonation sont développées dans les systèmes de climatisation, de ventilation et de chauffage collectif HVAC (heating, ventilation and air conditioning). La photocatalyse fait partie des nouvelles méthodes prometteuses pour l'oxydation des composés organiques volatils.

A. Action préventive

L'action préventive est la première solution permettant de limiter une pollution quelle qu'elle soit. En effet, une réflexion sur l'origine de la pollution et sur les alternatives pour éviter de la générer devrait toujours être menée. Pour cela il est bien sûr nécessaire de disposer de mesures, de modélisations et d'études d'impact pour établir une relation de cause à effet entre un symptôme et un polluant. Si cette solution semble résulter du bon sens, elle est néanmoins très complexe à mettre en œuvre du fait de l'interconnexion des sources de pollution. Par exemple, la consommation d'hydrocarbures pétroliers pour le chauffage domestique génère une grande quantité de CO₂, un gaz à effet de serre responsable du réchauffement climatique. Une action préventive proposée pour limiter le réchauffement global serait de remplacer l'utilisation de ces sources charbonnées fossiles par des sources charbonnées renouvelables comme le bois. Cependant, la combustion domestique du bois pour le chauffage et la cuisine est source de pollution par les particules fines PM_{2,5} les plus néfastes pour la santé humaine. Finalement, en ce qui concerne le sujet du chauffage domestique, l'amélioration des performances des appareils de combustion, leur automatisation et leur programmation, combinées à la modification des habitudes de confort thermal en incitant les consommateurs à chauffer moins permettrait de limiter les émissions de dioxyde de carbone avec moins de conséquences néfastes que la conversion massive au chauffage par le bois.

B. Techniques non destructives

S'il n'est pas possible ou raisonnable de mener une action préventive contre une pollution, la deuxième action à mettre en place est d'en limiter la dispersion dans l'environnement. Plusieurs techniques de récupération ont d'ores et déjà été mises au point en fonction de la nature du polluant. Ainsi il est possible de récupérer un composé organique volatil par condensation mécanique ou cryogénique. Cette technique consiste à modifier les conditions de pression et/ou de température pour provoquer la transformation de l'état gazeux à l'état liquide d'un composé en fonction de sa pression de vapeur. Ce procédé de traitement n'est cependant adapté qu'à de fortes concentrations de

solvants et de faibles débits comme pour les raffineries pétrolières ou certaines entreprises de la chimie.

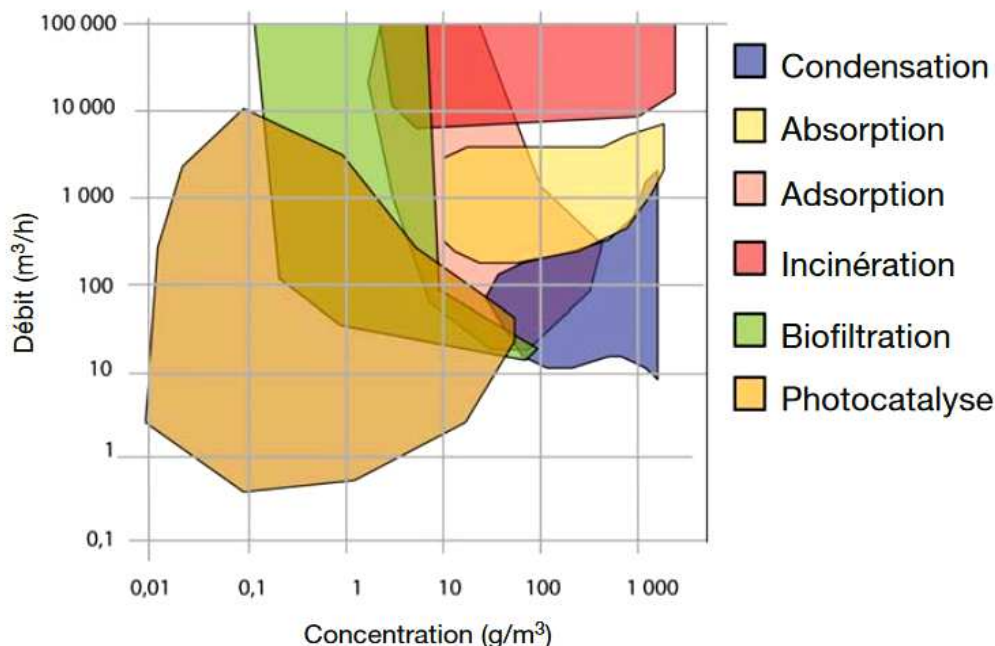


Figure 5 : Diagramme des techniques de dépollution en fonction des débits d'air et des concentrations en polluants (extrait de Le Cloirec 2006²⁶).

L'adsorption est un phénomène physique par lequel un solide va être capable de fixer des molécules à sa surface sous l'action des forces de Van de Waals. La surface spécifique et la nature de ce solide vont influencer la quantité et la nature des composés adsorbés. Le charbon actif est un carbone microporeux obtenu à partir de végétaux et capable de retenir une large gamme de composés organiques volatils²⁷. L'adsorption de composés volatils peut également se faire sur zéolites c'est-à-dire des réseaux cristallins de silicates naturels ou synthétiques^{28,29}. Bien que peu utilisés pour la purification de l'air, les zéolites peuvent être une bonne alternative au charbon actif du fait de leur propriété hydrophobe et de leur moindre sensibilité à l'élévation de la température³⁰.

Les techniques d'absorption d'un composé volatil dans un solvant comme l'eau ou l'huile sont envisageables mais rarement complètes et ne permettent généralement pas d'atteindre les valeurs réglementaires. Ce système de traitement par « lavage » des gaz peut ainsi être constitué d'une succession de bains avec des unités de recyclage des solvants utilisés. De conception simple, cette technique permet de traiter des flux importants avec cependant comme limitation la solubilité des composés volatils et la génération de gros volumes de solutions de lavage.

Enfin, les dernières techniques concernent la récupération des poussières et des particules en suspension par des méthodes mécaniques (chambres à décantation, cyclones), électriques (électrofiltres), hydrauliques (tours de lavage, laveurs venturiers) ou à couches poreuses (filtres)^{31,32}. Elles permettent de récupérer les particules les plus grossières mais laissent généralement passer les plus fines qui sont malheureusement les plus toxiques. L'idéal pour un procédé industriel serait de combiner progressivement ces différents filtres à particules en abaissant la température de l'effluent pour récupérer les particules secondaires et les composés qui se condensent à la surface des particules comme les HAP ou les dioxines. Cependant, les consommations énergétiques et les coûts de fonctionnement de ces techniques de récupération des particules limitent grandement l'utilisation de systèmes multi-filtrations.

Les techniques préventives et de récupération sont généralement envisagées pour des procédés industriels pour lesquels les sources de pollution sont concentrées en un seul endroit et impliquent des solvants purs en grande quantité³³. Dans le cas de sources diffuses de pollution ou de mélanges complexes, ces techniques sont plus difficiles à mettre en place. Cependant des techniques non destructives sont parfois utilisées pour pré-concentrer les polluants et les séquestrer en vue de leur destruction ou combinées à d'autres techniques pour éliminer certains composés du mélange gazeux. Ainsi, le traitement des odeurs fait généralement intervenir plusieurs méthodes non destructives, comme l'absorption de l'ammoniac sur une phase liquide acide, puis l'absorption des acides gras sur une phase liquide basique et enfin l'adsorption des COV sur charbon actif avant de faire intervenir une méthode destructive d'oxydation des gaz souffrés.

C. Techniques destructives

Les techniques de destruction des polluants atmosphériques sont généralement utilisées dans le cas de mélanges de composés émis par des sources multiples et pour lesquels les actions préventives et de récupération sont complexes et coûteuses à mettre en place.

Le traitement par oxydation thermique consiste à minéraliser des polluants chimiques en CO₂ et H₂O en utilisant l'oxygène comme oxydant, avec cependant comme première limite la présence d'hétéroatomes (azote, chlore ou soufre) qui peuvent aboutir à la formation d'autres produits d'oxydation tels que le NO₂, HCl ou SO₂. La réaction a lieu dans une chambre de combustion qui nécessite une température élevée (>750°C) et donc un apport de combustible, une bonne homogénéité entre le polluant et l'oxydant et un temps de réaction assez long (de l'ordre de la seconde). L'apport d'un catalyseur tels des métaux précieux (Platine, Palladium...) ou des oxydes métalliques permet de baisser la température de réaction³⁴.

Le traitement biologique repose sur l'utilisation de bactéries capables de métaboliser des polluants tels que des COV. Cette technique largement utilisée pour le traitement d'effluents aqueux a été adaptée dans les années 1950 pour le traitement de l'air et plus particulièrement des odeurs. Le biofiltre utilise les polluants de l'air comme seule source carbonée pour produire son énergie et se développer mais nécessite le maintien de la température, de l'hygrométrie, du pH et de l'oxygénation de l'effluent gazeux³⁵. L'utilisation d'un catalyseur biologique pour une destruction de polluants dans l'air est cependant peu courante et limitée à de faibles concentrations de polluants et à des débits importants³⁶.

L'ozone est un oxydant puissant largement utilisé pour la stérilisation de l'eau ou le traitement de déchets aqueux. Du fait de sa grande stabilité en phase gaz, l'ozone peut également être utilisé pour oxyder les composés organiques volatils ou désactiver des particules biologiques en suspension dans l'air. Il est cependant difficile d'obtenir une minéralisation complète par ozonation ; c'est pourquoi cette technique est généralement utilisée comme étape de prétraitement avant une catalyse thermique ou une photocatalyse³⁷.

Parmi les technologies émergentes d'oxydation des polluants de l'air se trouvent les plasmas froids³⁸. Un plasma est un gaz ionisé c'est-à-dire un gaz dont les électrons des atomes qui le composent ont été arrachés soit par un fort chauffage soit dans le cas des plasmas froids par un champ électrique puissant. Les électrons de forte énergie ainsi arrachés et les ions qui composent ces plasmas sont alors à même d'initier de nombreuses réactions chimiques. Cette technologie a potentiellement la capacité de traiter des flux de faibles et de fortes concentrations de polluants avec peu de sélectivité mais conduit à des oxydations incomplètes et à la formation de sous-produits³⁹. Le choix du mélange de gaz composant le plasma peut conditionner l'efficacité de celui-ci vis-à-vis des familles de polluants⁴⁰. Cette technologie est généralement associée à d'autres procédés d'oxydation comme la catalyse thermique, l'ozonation ou la photocatalyse⁴¹.

III. Méthodes photochimiques

Parmi les méthodes de destruction des polluants, certaines utilisent l'énergie apportée par un photon pour initier des réactions chimiques. Cette énergie, inversement proportionnelle à la longueur d'onde du rayonnement lumineux, est parfois suffisante pour provoquer directement la rupture de liaisons covalentes comme par exemple avec les UVC ($< 280 \text{ nm}$)⁴². Cette réaction de photolyse est utilisée pour initier des réactions radicalaires pour la dépollution chimique mais permet également d'inactiver des organismes vivants en provoquant notamment des cassures doubles brins de l'acide désoxyribonucléique (ADN) cellulaire⁴³. Il est également possible d'utiliser des rayonnements lumineux de moindre énergie en ajoutant un catalyseur capable de capter l'énergie d'un photon et de la convertir en énergie chimique afin d'initier des réactions d'oxydoréduction. Si ce catalyseur est un semi-conducteur, nous parlerons de photocatalyse tandis que si le catalyseur est un pigment coloré, nous parlerons de photosensibilisation.

A. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée (Advanced Oxydative Process AOP) basé sur les propriétés physicochimiques de semi-conducteurs qui, sous l'action de la lumière, ont la capacité de transférer leur énergie d'excitation électronique à un autre composé adsorbé à leur surface afin d'initier ainsi des réactions d'oxydoréduction (Figure 6). Ce mécanisme catalytique, découvert au début du 20^e siècle et promu par les travaux sur la production d'hydrogène de A. Fujishima et K. Honda en 1972⁴⁴, a depuis été adapté à de nombreuses applications dont le traitement de polluants organiques dans l'eau⁴⁵ ou dans l'air⁴⁶. La communauté scientifique du domaine de la photocatalyse est très dynamique (plus de 700 articles publiés par an dans des revues à comité de lecture sur le traitement de l'eau et plus de 300 articles par an sur le traitement de l'air) et de nombreuses revues comme celle de Schneider et al⁴⁷, Nakata et al⁴⁸ ou Gaya et al⁴⁹ font un état de l'art très complet.

Les semi-conducteurs sont caractérisés par une structure de bandes dans laquelle les niveaux d'énergie de la bande de valence (niveau le plus haut occupé) et de la bande de conduction (niveau d'énergie inoccupé le plus bas) sont séparés par un *Band Gap* (BG) ou saut énergétique. Lorsque le catalyseur est activé par un rayonnement lumineux d'énergie supérieure au *Band Gap*, le phénomène photocatalytique peut se produire. Ainsi la réaction de photocatalyse pour la destruction d'un polluant peut être décomposée en 5 étapes⁵⁰ :

1. Adsorption des polluants à la surface du catalyseur.
2. Absorption d'un rayonnement électromagnétique d'énergie ($h\nu$) supérieure au *Band Gap* (BG) qui provoque le passage d'un électron du semi-conducteur de sa Bande de Valence (BV) à la Bande de Conduction (BC), créant ainsi une paire électron (e^-) / trou (h^+).
3. Séparation et migration des charges e^- et h^+ à la surface du semi-conducteur évitant ainsi leur recombinaison et donc leur inactivation réciproque.
4. Oxydo-réduction des polluants adsorbés à la surface du semi-conducteur. En fonction des potentiels de bandes de conduction et de valence du semi-conducteur et des potentiels d'oxydoréduction des espèces adsorbées, les électrons générés à la surface du catalyseur seront capables de réduire les composés comme l'oxygène moléculaire pour former le radical anion superoxyde O_2^- , tandis que les trous seront capables d'oxyder les espèces adsorbées pour former un radical cation du polluant (P^+) ou le radical hydroxyle (HO^\bullet) à partir de l'eau adsorbée (Figure 6).
5. Désorption des produits de la réaction.

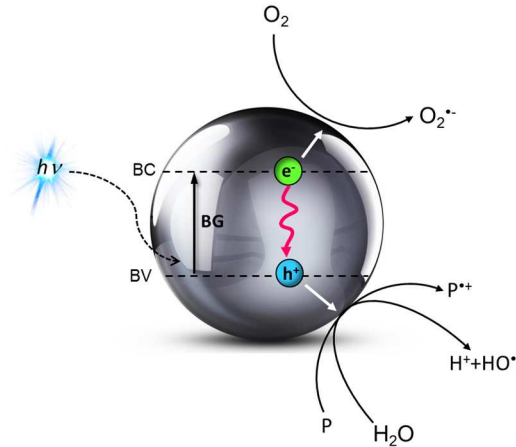


Figure 6 : Schéma présentant le principe de la photocatalyse.
 Un photon ($h\nu$) d'une énergie supérieure au *Band Gap* (BG) provoque le passage d'un électron du semi-conducteur de sa Bande de Valence (BV) à sa Bande de Conduction (BC). L'électron (e^-) et le trou (h^+) formés peuvent se recombiner ou migrer à la surface pour réduire l'oxygène ou oxyder l'eau ou le polluant (P) adsorbés.

A ces 5 étapes qui composent la réaction de photocatalyse, il convient d'ajouter deux autres étapes liées à la diffusion externe du polluant. En effet, pour que la réaction ait lieu, il faut que le composé soit physiquement « à la portée » des électrons, des trous ou des espèces réactives intermédiaires. Ce transfert de matière jusqu'au semi-conducteur peut se faire par simple diffusion passive ou par transfert actif. De même les sous-produits d'oxydation doivent non seulement être désorbés mais également diffuser dans le volume ambiant.

B. Espèces réactives de l'oxygène

La photocatalyse est un procédé utilisé pour de nombreuses applications telles que la production d'hydrogène et d'oxygène par dissociation de l'eau, la synthèse organique douce, la production d'électricité par des cellules photovoltaïques et, dans de nombreux domaines environnementaux tels que la dépollution chimique de l'air et le traitement des eaux usées, l'inactivation de microorganismes tels que des bactéries, des virus et des champignons voire même des cellules cancéreuses. Des semi-conducteurs sont également utilisés pour leurs propriétés réductrices afin de transformer le CO_2 en méthane⁵¹.

Les réactions d'oxydation initiées lors de l'absorption d'un rayonnement lumineux par le semi-conducteur peuvent se faire directement sur le polluant adsorbé ou faire intervenir des espèces intermédiaires très réactives obtenues à partir de l'eau ou de l'oxygène adsorbés. Ces espèces réactives de l'oxygène (ROS) ainsi formées à la surface du semi-conducteur vont alors se désorber et initier des réactions d'oxydation de polluants non adsorbés. Le terme de ROS désigne généralement l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$), le radical hydroxyle (HO^\bullet), le radical anion superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). D'autres espèces réactives telles que le radical hydroperoxyde (HOO^\bullet), le radical oxyde nitrique (NO^\bullet) ou l'anion peroxy-nitrique (ONOO^-) sont parfois rencontrées dans des cellules ou lors de certaines réactions d'oxydation. Le paragraphe I du Chapitre 4 de ce manuscrit sera dédié aux méthodes de détection des espèces réactives de l'oxygène générées par photocatalyse et/ou photosensibilisation.

C. Limites de la photocatalyse

Pour le traitement des polluants de l'air, la photocatalyse est un procédé de catalyse hétérogène à l'interface solide / gaz intéressant du fait de sa grande réactivité et de sa faible sélectivité. Cependant, cette technologie « miraculeuse » nécessitant uniquement de la lumière, de l'oxygène et de l'eau rencontre malheureusement plusieurs limites.

Tout d'abord, le semi-conducteur doit être « photo-activable » et les potentiels de ses bandes de conduction et de valence doivent être compatibles avec les potentiels redox des polluants (Figure 7). Ainsi parmi les semi-conducteurs utilisés en photocatalyse, le dioxyde de titane (TiO_2) occupe une place prépondérante en raison de sa grande disponibilité, de son faible coût, de sa photo-stabilité et de son énergie de bande interdite lui permettant d'être excité par un rayonnement UVA (<387 nm). Dans la nature, le dioxyde de titane peut se trouver principalement sous trois formes cristallines : anatase, rutile et brookite ayant des propriétés différentes en termes de stabilité thermique et d'énergie de bande interdite pour ce qui nous intéresse ici. Les formes anatase et rutile sont les plus abondantes et les plus actives en photocatalyse avec respectivement un *Band Gap* de 3,2 eV et 3,06 eV correspondant à des longueurs d'onde d'activation inférieures à 405 nm pour le premier et inférieure à 387 nm pour le second. L'efficacité de procédés photocatalytiques peut être estimée par son efficacité photonique, c'est-à-dire par le taux de produit formé divisé par le flux de photons incidents. Malheureusement cette efficacité est relativement faible puisque des études de spectroscopie résolues en temps ont révélé que la plupart (90%) des paires électrons / trous générés se recombinent rapidement après excitation⁵². Parmi les nombreuses variétés de semi-conducteurs étudiées pour leurs capacités photocatalytiques, le TiO_2 P25 Evonik® apparaît comme le plus utilisé dans la littérature. Cependant, si de nombreuses études se sont attachées à rechercher le dioxyde de titane le plus efficace, il est cependant clair qu'un classement universel des TiO_2 n'est pas possible⁵³⁻⁵⁷. En effet, de nombreux paramètres comme la surface spécifique, la phase cristalline, la porosité, l'absorption photonique, l'adsorption et le Point de Zéro Charge (ZPC) influencent l'efficacité de chaque semi-conducteur (Figure 8).

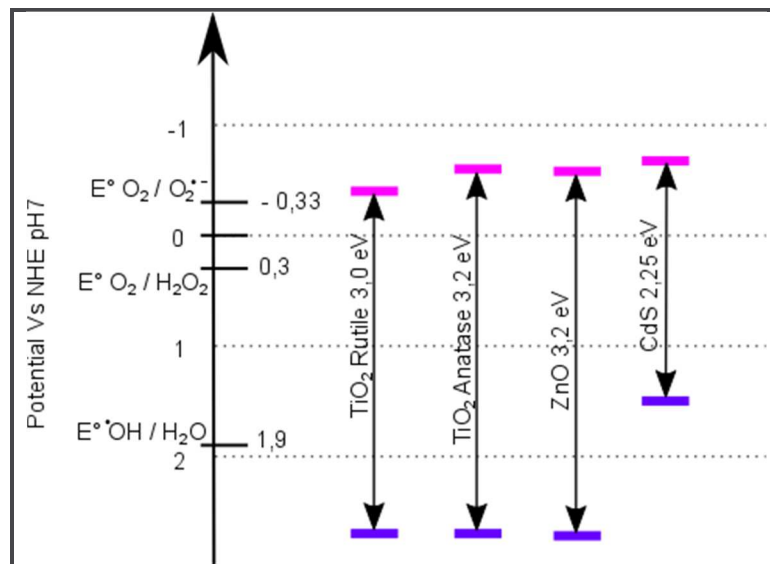


Figure 7: Potentiels d'ionisation de différents semi-conducteurs utilisables pour la photocatalyse^{50,58}

Le second paramètre influant sur la réactivité d'un semi-conducteur est sa capacité d'adsorption et de désorption des polluants. L'adsorption est conditionnée par la surface spécifique du matériau, c'est-à-dire la taille et la porosité des particules qui le composent mais également par leur point de zéro charge. D'autres paramètres d'ingénierie comme l'agencement du matériau, la vitesse

de flux des polluants mais aussi la présence d'autres molécules chimiques capables de s'adsorber à la surface des matériaux peuvent également agir sur l'adsorption des polluants cibles sur le semi-conducteur. La recombinaison non radiative des paires électrons-trous néfaste pour l'efficacité conduit à l'émission de chaleur qui participe à la photo-désorption et à la photo-désagrégation des particules⁵⁹. Enfin, la génération d'espèces réactives de l'oxygène telles que le radical hydroxyle (HO[•]) ou le radical anion superoxyde (O₂^{•-}) permet d'initier des réactions radicalaires secondaires et d'oxyder des polluants non adsorbés. Cependant ces ROS ont une durée de vie très courte (~1-10 μs pour ¹O₂ et ~1 ns pour HO[•] dans l'eau⁶⁰) qui nécessite donc une certaine proximité des polluants.

L'objectif de la photocatalyse pour la dépollution est d'atteindre la minéralisation complète des polluants, c'est-à-dire leur transformation en CO₂ et H₂O. Malheureusement, lorsque des hétéroatomes entrent dans la composition des polluants, la réaction aboutit à la formation de produits d'oxydation non organiques tels que SO₂, H₂SO₄, HCl, HNO₃ ou NO₂ dont certains peuvent présenter une certaine toxicité et inactiver le photocatalyseur. Par ailleurs, la formation de sous-produits toxiques comme le formaldéhyde ou l'acétaldéhyde peut également se révéler dangereuse. Il a ainsi été démontré que la réaction de photocatalyse sur un composé tel que le perchloroéthylène (C₂Cl₄), utilisé pour le nettoyage à sec des textiles, aboutit à la formation de sous-produits extrêmement toxiques tels que le phosgène (COCl₂)⁶¹. Avec ou sans hétéroatomes, des sous-produits dont les potentiels redox sont moins favorables peuvent être créés, s'accumuler et perturber le rendement de minéralisation. L'ensemble de ces sous-produits d'oxydation peut alors « empoisonner » le matériau, soit en empêchant l'accès des polluants aux sites photo-actifs du semi-conducteur soit en couvrant celui-ci d'un film coloré empêchant son excitation photonique.

Le dernier obstacle pour le développement à grande échelle de cette technologie repose sur l'utilisation de particules nanométriques qui permettent d'exalter les performances en multipliant grandement les surfaces spécifiques mais également en modifiant les propriétés optiques et électroniques du semi-conducteur^{62,63}. Bien que le dioxyde de titane « pigmentaire » c'est-à-dire non nanométrique présente une activité photocatalytique, celle-ci est nettement augmentée en diminuant le diamètre des particules⁶⁴. Cependant, l'utilisation de nanoparticules soulève de nombreuses interrogations quant à leur dissémination dans l'environnement. La toxicité des matériaux de taille nanométrique est un sujet d'actualité brûlant auquel n'échappe pas le monde de la photocatalyse. Comme pour chaque technologie émergente, les gains sont contrebalancés par des inconvénients qui, pour les « nano », concernent la libre diffusion potentielle des particules, y compris dans les organismes. Le dioxyde de titane, en tant qu'un des nanomatériaux les plus utilisés, notamment en cosmétologie comme écran solaire, attire l'attention puisqu'il est détecté dans de nombreux compartiments environnementaux (eaux douces, océans...)⁶⁵. Sa toxicité sur l'écosystème et la santé humaine divise cependant la communauté scientifique. Bien que biologiquement inerte, le dioxyde de titane semble être photo-toxique, notamment par l'émission de ROS. Le paragraphe III-A du Chapitre 4 traitera de la photo-toxicité des nanoparticules de TiO₂.

Dans le cas de la dépollution environnementale, de nombreuses études ont prouvé l'efficacité de semi-conducteurs tels que le TiO₂ P25 Evonik ® en suspension dans l'eau pour oxyder de nombreux polluants avec en contrepartie le problème de la récupération de ces particules en fin de traitement^{66,67}. L'immobilisation des nanoparticules (NPs) sur des supports solides permet d'éviter cette étape de récupération avec cependant une perte importante d'efficacité. En ce qui concerne le traitement de l'air, de nombreux « épurateurs » et matériaux existent déjà sur le marché. Des normes ont été récemment établies pour, d'une part, s'assurer de leur efficacité et, d'autre part, s'assurer de leur innocuité vis-à-vis de l'émission de sous-produits et de nanoparticules dans l'air traité⁶⁸⁻⁷⁰. Les semi-conducteurs mis en œuvre dans ces épurateurs sont généralement immobilisés sur des supports solides (surfaces, filtres) dont il convient de s'assurer de la stabilité dans le temps et de contrôler l'empoisonnement progressif.

D. Voies d'amélioration de la photocatalyse

Selon *Schneider et al*⁷, de grands progrès ont été réalisés ces 25 dernières années mais beaucoup de questions restent encore en suspens, faisant de la photocatalyse un challenge très intéressant à la fois en ingénierie et en recherche fondamentale. Ainsi, pour faire de ce procédé de catalyse hétérogène une technologie d'avenir, plusieurs pistes d'amélioration des performances des semi-conducteurs sont actuellement explorées : tout d'abord, limiter les recombinaisons des charges puis, élargir la gamme de longueur d'ondes capables d'activer les semi-conducteurs et enfin améliorer la morphologie et la mise en œuvre des matériaux.

Le spectre solaire contient environ 2 à 3 % de rayonnement UV soit quelques mW cm^{-2} utilisables par des semi-conducteurs tels que le dioxyde de titane ou l'oxyde de zinc pour des réactions de photocatalyse. L'éclairage intérieur apporté par des tubes fluorescents ou des lampes à incandescence ne fournit quant à lui que quelques $\mu\text{W cm}^{-2}$ de lumière UV. La transposition des procédés d'oxydation avancée pour le traitement de l'air intérieur nécessite donc soit, d'apporter la puissance lumineuse UV soit, d'élargir la gamme de longueur d'onde d'excitation des semi-conducteurs. Ainsi d'autres semi-conducteurs activables par la lumière visible tels que ZnS, CdS ou WO_3 ⁷¹ ont été développés avec cependant des rendements quantiques généralement plus faibles et/ou des coûts de développement plus élevés⁷². Depuis les années 80, de nombreuses études sont publiées sur le déplacement du spectre du TiO_2 vers le visible en introduisant dans le semi-conducteur des défauts ou en le dopant avec des ions métalliques, avec des ions non-métalliques ou des sensibilisateurs⁷³⁻⁷⁵. La création de défauts revient à perturber la stœchiométrie en oxygène du semi-conducteur créant ainsi des lacunes qui se révèlent être de très bons pièges à électrons. Ces électrons piégés se trouvent alors proches de la bande de conduction et donc activables par un rayonnement de moindre énergie. En ce qui concerne le dopage, il est possible d'utiliser des composés anioniques non métalliques (N, C, S, F) ou des cations métalliques (Fe, Cu, Mg, Ni). Il est généralement admis que le dopage anionique résulte dans un déplacement à plus haute énergie de la bande de valence, ce qui diminue le band gap. Au contraire le dopage cationique introduirait des niveaux d'énergie supplémentaires entre la bande de valence et la bande de conduction⁷⁵. Le dépôt de nanoparticules de métaux nobles (Au, Ag, Pt, Pd) de tailles, de formes et de nature données peut être réalisé à la surface du semi-conducteur et permettre de déplacer la réponse spectrale du photocatalyseur dans le visible. Une autre stratégie consiste à coupler des semi-conducteurs ($\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$, WO_3/TiO_2 , CdS/TiO_2 ⁷⁶) pour améliorer les séparations de charges et obtenir une synergie d'effets et de spectres d'absorbance. Enfin selon ce même principe les semi-conducteurs peuvent également être couplés à des photosensibilisateurs organiques, organométalliques ou inorganiques⁷⁷.

Les résultats de ces nombreux travaux montrent une bonne absorption photonique dans le visible de ces différents semi-conducteurs modifiés mais comme l'explique *Verbruggen*⁷⁵, une bonne absorption de lumière visible n'implique pas forcément une bonne activité photocatalytique. En effet, l'activité visible est très souvent faible et peut être associée à une baisse d'activité sous irradiation UV.

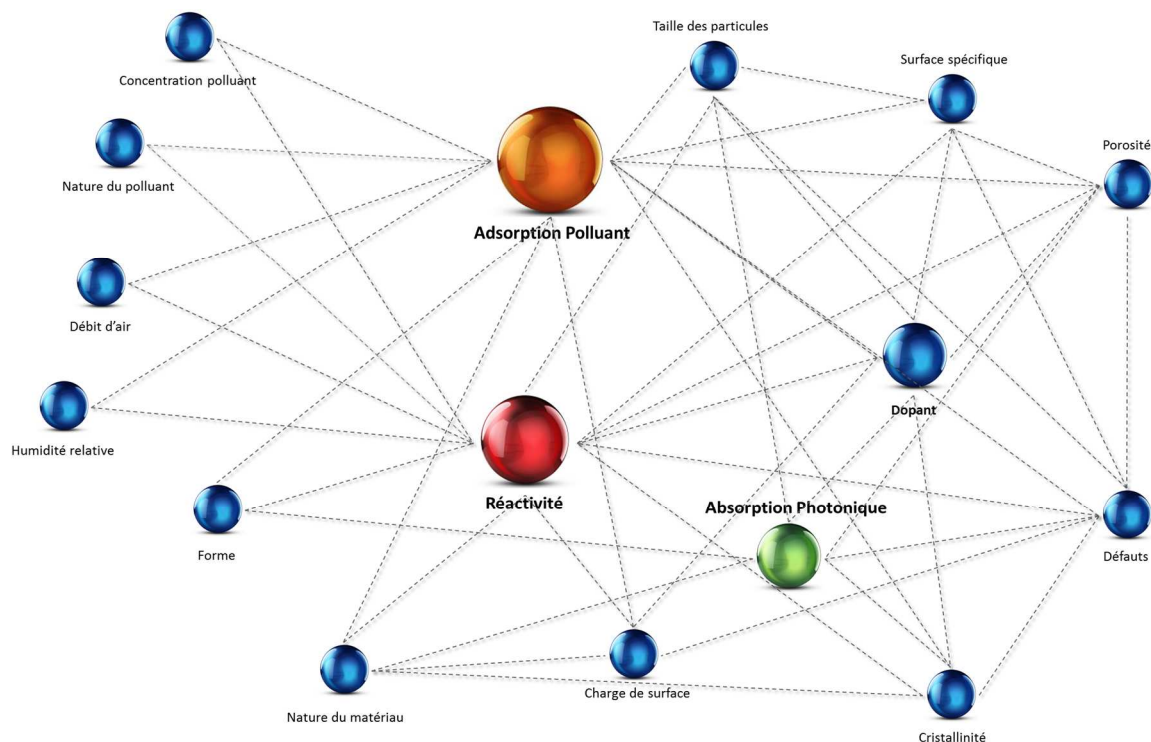


Figure 8 : Représentation schématique de l'interconnexion des paramètres (sphères bleues) influençant les fonctions principales de la réaction photochimique : adsorption chimique (sphère orange), absorption photonique (sphère verte) et réactivité (sphère rouge).

La deuxième piste d'amélioration est menée par des équipes spécialisées dans les matériaux qui cherchent à améliorer la morphologie des semi-conducteurs pour accroître l'efficacité photonique en améliorant d'une part l'exposition lumineuse et d'autre part le contact avec les polluants⁴⁸. Les paramètres de taille, de surface spécifique, de porosité, de charge et de phase cristalline influencent grandement l'adsorption des polluants, le band gap et la séparation des charges qui gouvernent l'efficacité globale du semi-conducteur. De nombreux progrès ont ainsi été réalisés pour développer des films continus de semi-conducteurs de porosité contrôlée^{78,79}, des fibres^{80,81}, des tubes⁸², des mousses⁸³⁻⁸⁶ ou des particules cœur-coquille⁸⁷. Le paragraphe III du Chapitre 3 portera sur le développement de fibres de TiO₂ pour le traitement photocatalytique de polluants atmosphériques

Enfin la dernière piste d'investigation porte sur l'ingénierie de la mise en œuvre des réactions photocatalytiques^{70,88,89}. Le passage des prototypes de laboratoire à une échelle industrielle nécessite généralement des améliorations techniques pour maintenir une adsorption importante des polluants et une absorption importante des photons⁹⁰. L'optimisation de ces flux, notamment pour permettre le transfert de masse jusqu'au catalyseur ainsi que l'optimisation du flux lumineux, permettent d'obtenir de meilleurs rendements de minéralisation. L'apparition de la technologie des diodes électroluminescentes (LED) comme sources lumineuses intenses, « monochromatiques » et peu consommatrices d'énergie électrique est une des évolutions prometteuses pour le développement de modules photocatalytiques⁹¹.

E. Photosensibilisation

Dans le contexte de la pollution atmosphérique, la photocatalyse, en tant que procédé d'oxydation avancé, a pour objectif la minéralisation des polluants (transformation en CO₂ et H₂O en évitant la formation de sous-produits intermédiaires). Pour cela, de nombreux travaux de recherche sont dédiés à l'optimisation des semi-conducteurs, notamment pour les rendre activables par la lumière visible. Cependant il existe une alternative aux semi-conducteurs : les photosensibilisateurs (PS)⁹². Ces pigments organiques sont capables d'initier des réactions d'oxydation plus sélectives qui ne permettent généralement pas d'atteindre la minéralisation complète de composés organiques. A ce titre, ils sont utilisés pour des synthèses organiques à haute valeur ajoutée⁹³, des traitements de polluants spécifiques tels que les sulfures⁹⁴ ou l'inactivation de bactéries ou de cellules cancéreuses⁹⁵. La réaction de photosensibilisation est initiée par l'absorption d'un rayonnement lumineux par un PS qui passe de son état fondamental (PS S₀) à un état excité (PS* S₁) (Figure 9). Une réaction peut alors avoir lieu avec une molécule partenaire, soit par transfert d'électron (mécanisme de type I) soit par transfert d'énergie (mécanisme de type II) tout en régénérant le PS à son état fondamental.

Réaction d'oxydo-réduction :

Dans le cas d'un transfert d'électron, le PS à l'état excité (PS* S₁ ou T₁ : forme singulet ou triplet) peut réagir avec une molécule riche en électron (R-H) pour former un radical cation (R-H^{•+}) capable d'initier des réactions d'oxydo-réduction et des réactions radicalaires en cascade. Le radical anion issu du photosensibilisateur peut également réagir par transfert d'électron avec l'oxygène adsorbé dans son état fondamental (³O₂) pour former le radical anion superoxyde (O₂^{•-}) en régénérant l'état fondamental PS (S₀). La faisabilité thermodynamique de ce transfert d'électron est évaluée grâce à l'équation de Rehm-Weller (Équation 1)

$$\Delta G^\circ \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} = 96,48 \left[E^\circ \left(\text{D}^{\bullet+} / \text{D} \right) - E^\circ \left(\text{A} / \text{A}^{\bullet-} \right) \right] - \Delta E_{00} - \frac{1380}{\epsilon d}$$

Équation 1 : Equation de Rehm-Weller. E°(D^{•+}/D) potentiel redox standard du donneur d'électron D (V), E°(A/A^{•-}) : potentiel redox standard de l'accepteur d'électron A (V), ΔE₀₀ : énergie d'excitation du photosensibilisateur (kJ mol⁻¹), ε : constante diélectrique du solvant et d : distance séparant les deux ions radicalaires A^{•-} et D^{•+} (m).

Réaction de photo-oxygénation :

Dans le cas d'un transfert d'énergie (mécanisme de type II Figure 9), le PS excité dans son état singulet (PS*(S₁)) passe à l'état triplet PS* (T₁) par croisement inter-système (CIS). En présence d'oxygène moléculaire, un transfert d'énergie est alors possible de l'état triplet du PS à l'état fondamental triplet de l'oxygène (³O₂) pour conduire à l'état singulet de l'oxygène (¹O₂). Cet oxygène singulet très électrophile sera alors capable de réagir sur des substrats riches en électrons tels que des doubles liaisons activées, des fonctions sulfures, des amines ou des phénols. Pour obtenir une production efficace d'oxygène singulet par transfert d'énergie, plusieurs conditions doivent être réunies : une bonne absorption photonique, un bon rendement de croisement inter-système, une durée de vie longue de l'état triplet et une énergie de l'état triplet du PS supérieure à l'énergie de l'oxygène singulet ¹Δ_g (94,2 kJ mol⁻¹).

Le développement de photosensibilisateurs efficaces pour la production d'oxygène singulet constitue un champ de recherche dynamique pour des applications en synthèse, pour le traitement des eaux usées et pour la médecine. De nombreux pigments comme le Rose Bengale, les sels de Ruthénium, des porphyrines et des phthalocyanines permettent ainsi d'obtenir la production d'oxygène singulet sous différentes irradiations avec des rendements quantiques variables en fonction du solvant et du photosensibilisateur lui-même. Une attention particulière est apportée au photo-blanchiment de ces PS qui limite l'utilisation de certains d'entre eux. Pour les différentes applications, ces PS sont généralement greffés sur des supports inorganiques ou organiques (silice, alumine, nanotubes de carbone, polymères, cellulose...).

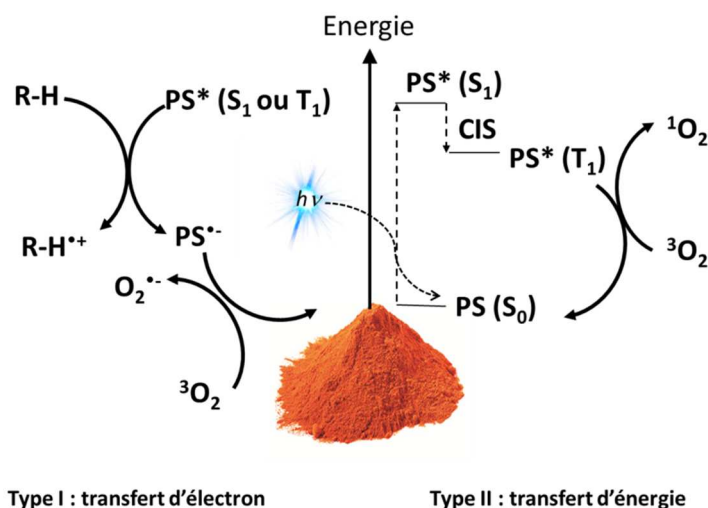


Figure 9 : Schéma représentant les deux mécanismes de transfert d'électron ou d'énergie, possibles à partir d'un photosensibilisateur (PS) excité par un rayonnement lumineux ($h\nu$).

F. Résumé

La pollution atmosphérique fait intervenir des composés de nature, de forme et de composition très variées qui forment une matrice complexe souvent difficile à traiter. Les techniques présentées dans ce paragraphe, qu'elles soient préventives, non destructives ou destructives possèdent des avantages mais également des inconvénients qui font de chacune d'elles une méthode d'intérêt pour le traitement d'une gamme de polluants dans des conditions données (concentration, débit, température et humidité relative, Figure 5). Cependant, à ce jour, aucune méthode universelle ne permet de traiter à la fois la pollution extérieure, les émissions industrielles et l'air intérieur. C'est pourquoi les systèmes de traitement de la pollution atmosphérique actuellement disponibles sur le marché combinent plusieurs techniques, généralement une filtration et un ou plusieurs procédés destructifs. Les méthodes de traitement photochimique sont très prometteuses du fait de la génération d'espèces réactives de l'oxygène. Elles font cependant intervenir des processus extrêmement complexes dans lesquels de nombreux paramètres interviennent comme la Figure 8 tente de l'illustrer. Aujourd'hui, le point crucial pour le traitement de la pollution atmosphérique reste la formation de sous-produits qui ne doivent pas être plus nocifs que les polluants originels. La perte d'efficacité par empoisonnement et l'émission de nanoparticules par usure des matériaux font également partie des limites au développement de cette technologie. C'est pourquoi ce domaine de recherche a besoin de normes attestant de l'efficacité et de l'innocuité des procédés de traitement des polluants de l'air⁶⁹.

Dans ce manuscrit consacré à la pollution de l'air, je détaillerai tout d'abord dans le paragraphe I du Chapitre 3 les différents montages et réacteur utilisés en photocatalyse, dans le paragraphe II du Chapitre 3 l'utilisation de méthodes photochimiques pour le traitement par un matériau composite de composés phytosanitaires nauséabonds, dans le paragraphe III du Chapitre 3 le développement et la caractérisation d'un matériau innovant pour le traitement photocatalytique de l'air intérieur puis dans le paragraphe IV du Chapitre 3 l'utilisation d'un matériau photoactif pour l'inactivation bactérienne. Je présenterai enfin dans le paragraphe V du Chapitre 3 mes travaux sur l'impact de polluants de l'air intérieur sur la santé et plus précisément sur les cellules de la peau. Je conclurai dans le Chapitre 4 par une ouverture vers la compréhension des mécanismes d'oxydation par les semi-conducteurs et photosensibilisateurs. Je détaillerai alors les méthodes de détection des différentes espèces réactives de l'oxygène mises en œuvre par ces procédés. Enfin, je présenterai

différents projets de recherche à l'interface de la photochimie et de la biologie sur le développement de matériaux photoactifs pour une activité biocide.

Chapitre 3 : Résultats et publications

Le chapitre précédent a montré l'importance des polluants atmosphériques, leur impact sur la santé et la nécessité de développer de nouvelles méthodes de traitement. La photocatalyse, en tant que procédé d'oxydation avancé fait partie des technologies intéressantes pour minéraliser des composés chimiques volatils. Mon activité de recherche porte sur la mesure d'efficacité de matériaux ou procédés photocatalytiques et le développement de matériaux innovants. Dans ce chapitre seront détaillés plusieurs projets de recherche qui illustrent l'utilisation des méthodes photochimiques pour l'élimination de polluants atmosphériques et microbiens. Chaque sujet sera brièvement introduit et les principales conclusions présentées avant que le ou les articles correspondants à ces travaux ne soient insérés.

Le premier exemple est une courte revue qui porte sur l'importance des montages, et plus particulièrement des réacteurs dans la mesure des efficacités de procédés et de matériaux photocatalytiques ou photosensibles. Les paramètres propres au semi-conducteur ou au photosensibilisateur contribuent grandement à l'efficacité de la réaction, mais les paramètres d'ingénierie (flux de matières, de photons, agencement...) influencent également ces mesures. Cette revue fait donc un état de l'art de différents montages et réacteurs utilisés pour mesurer les efficacités photocatalytiques.

Le second projet porte sur le traitement par photocatalyse d'un produit phytosanitaire soufré, le diméthyle disulfure (DMDS), utilisé pour la fumigation c'est-à-dire l'éradication des parasites dans les sols agricoles. En plus de son caractère nématocide, le DMDS est un composé organique volatil très odorant dont l'utilisation expose à la fois les agriculteurs et les riverains à des émanations désagréables. Notre travail, dans cette collaboration de recherche avec l'entreprise Arkema, a porté sur l'élaboration de films barrières photocatalytiques capables de maintenir le composé au plus près du sol, d'en limiter la dissémination environnementale et de le dégrader progressivement par photocatalyse.

Le troisième projet porte sur le développement d'un nouveau matériau photocatalytique pour le traitement de l'air intérieur en partenariat avec l'équipe du Pr Rénal Backov du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) de Bordeaux. Notre contribution dans cette collaboration a porté sur la caractérisation des capacités de minéralisation d'un polluant modèle pour l'optimisation du matériau. Au terme de trois années de collaboration, nous sommes arrivés à un produit final dont les capacités photocatalytiques sont proches d'un matériau référence sur le marché du traitement de l'air : le Quartzel® de Saint-Gobain. Nous avons également montré que ce nouveau matériau était moins sensible aux hygrométries élevées et à l'empoisonnement par les sous-produits d'oxydation, faisant de ce produit un matériau prometteur.

Enfin, le dernier projet présenté dans ce chapitre porte sur la mesure d'activité bactéricide de matériaux photoactifs constitués de textiles sur lesquels a été greffé du dioxyde de titane couplé à un photosensibilisateur. L'efficacité de ce matériau développé par notre équipe pour l'oxydation de composés soufrés et pour l'autonettoyance avait préalablement été démontrée. Cependant, sa capacité à inactiver des bactéries n'avait pas encore été prouvée. Or les particules biologiques que constituent les bactéries, les virus et les champignons font également partie des polluants qu'il est possible d'inactiver par photocatalyse. Nous souhaitons ici faire la démonstration que ce matériau pouvait être utilisé pour la désinfection.

I. Les montages et les réacteurs en photochimie

Actuellement, plus de 300 articles de journaux à comité de lecture sont publiés chaque année sur le traitement photocatalytique de l'air et plusieurs dizaines de milliers de brevets sont d'ores et déjà émis pour des matériaux et procédés dans ce domaine. Chaque laboratoire de recherche et chaque entreprise investis sur ces sujets réalise ses propres mesures d'efficacité, d'une part pour orienter le développement de son matériau ou de son procédé, mais également pour attester de leur efficacité. Cependant la multiplicité des montages, des polluants modèles utilisés ou des sources lumineuses rend la reproduction des expériences ou la comparaison de matériaux et procédés quasiment impossible.

Seuls des tests normalisés fixant les paramètres indépendants du matériau et se rapprochant des conditions réelles d'utilisation permettent une mesure objective d'efficacité ainsi que la comparaison de matériaux ou de procédés (Figure 8). C'est pourquoi, en parallèle de ces travaux de recherche, plusieurs groupes de travail se penchent actuellement sur l'établissement de normes internationales de mesures d'efficacité, que ce soit pour les épurateurs d'air intérieur à fonction photocatalytique (NF XP B44-013), la photocatalyse pour l'oxydation des oxydes d'azotes dans l'air extérieur (NF XP B44-011 et ISO 22197-1) et de COV dans l'air intérieur (ISO 22197-2, -3, -...), ou la photocatalyse pour l'inactivation bactériologique (CEN TC206/SC et ISO 27447). Les normes NF sont actuellement en phase d'enquête au niveau européen (CEN TC386) et les réacteurs retenus sont très différents des réacteurs ISO⁷⁰. Les sources lumineuses et leur caractérisation spectrale et de puissance sont également essentielles pour les réactions en photochimie et font également l'objet de plusieurs travaux de normalisation (CEN TS16599 : 2014 et ISO 10688).

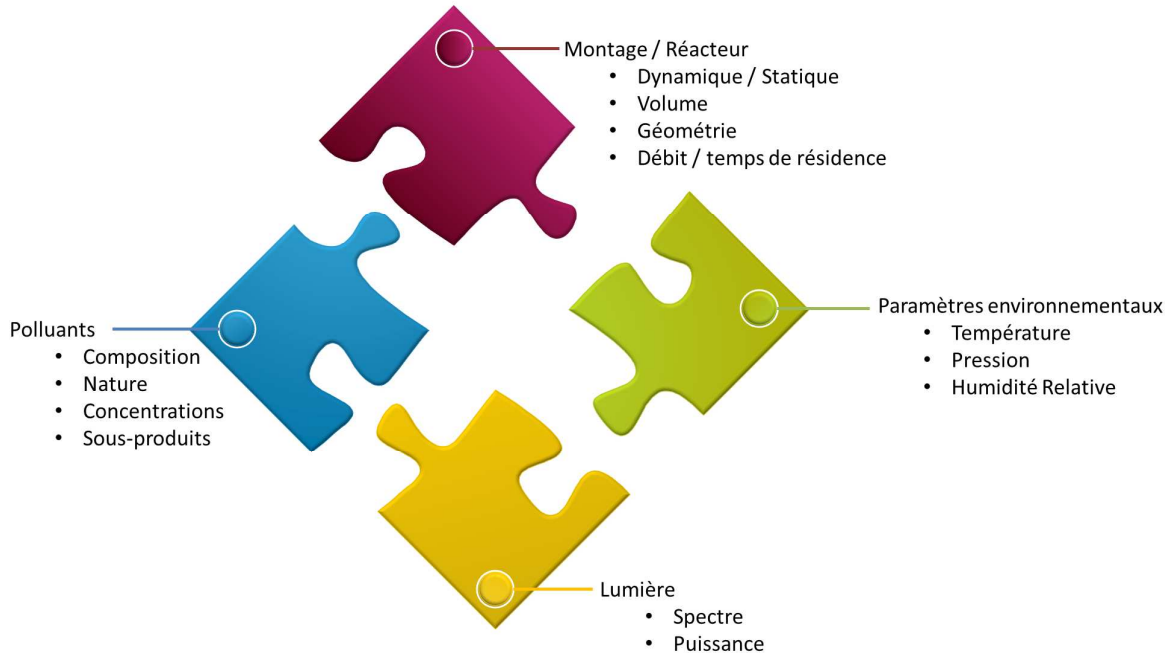


Figure 10 : Représentation schématique des paramètres fixés par les normes de mesures d'efficacité de matériaux et procédés photocatalytiques.

Notre équipe de recherche est impliquée depuis de nombreuses années dans le développement de matériaux photocatalytiques et la mesure de leur efficacité. Pour cela, nous disposons d'un parc analytique adéquat et d'une certaine expertise dans la conception de montages, de réacteurs avec des sources lumineuses adaptées. Nous participons régulièrement à des tests inter laboratoires européens, notamment sur les mesures spectroradiométriques, sur la minéralisation des COV (projet NORMACAT)⁶⁸, et actuellement sur l'oxydation des NO_x. Nous sommes membres de la Fédération Européenne de Photocatalyse et participons à l'élaboration des nouvelles normes européennes. Notre laboratoire a également pris part au projet SafePhotocat⁶⁹ soutenu par l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) pour tester selon la norme NF XP B 44-013, l'efficacité d'épurateurs d'air disponibles à la vente. Enfin, nous réalisons pour des entreprises et des laboratoires partenaires les tests d'efficacité des matériaux et des procédés photocatalytiques. Ces mesures normalisées sont extrêmement utiles pour orienter la formulation et le développement d'un matériau innovant et, *in-fine*, pour quantifier son efficacité dans des conditions proches de la réalité.

Dans cette revue, publiée en 2016 dans Chemical Engineering Technology, sont décrits les différents types de montages statiques, comme les boîtes étanches qui simulent le fonctionnement dans une pièce ou, dynamiques, comme les boucles de circulation d'air qui simulent le fonctionnement d'un système de climatisation. Les différents types de réacteurs adaptés à la morphologie des matériaux et les différentes sources lumineuses sont également présentés.

Mickael Le Behec
Nathalie Costarramone
Thierry Pigot
Sylvie Lacombe

Université de Pau et Pays de
l'Adour, IPREM UMR CNRS 5254,
Pau, France.

Gas-Phase Photooxidation: Reactors and Materials

Photocatalytic vs. photosensitizing materials to be used for gas-phase photooxidation and photooxygenation, respectively, are described. An overview is given on reactive oxygen species specific to photocatalysis and photosensitization as well as on various kinds of gas-phase reactors and photocatalytic materials in order to illustrate the great number of possible configurations and conditions of use. Some efforts towards standardization of gas-phase photocatalytic reactors devoted to indoor- or outdoor-air treatment are mentioned. Examples for application of singlet oxygen in solvent-free photooxygenation reaction of volatile sulfides are given together with the properties of silica-based photosensitizing materials.

Keywords: Air pollution, Gas-phase photooxidation, Photocatalysis, Photosensitization, Singlet oxygen

Received: June 15, 2015; *revised:* September 07, 2015; *accepted:* September 09, 2015

DOI: 10.1002/ceat.201500349

1 Introduction

Gas-phase photooxidation may be considered as a green process with different fields of application, such as treatment of industrial gaseous wastes, indoor or outdoor air depollution, and disinfection. Namely, it makes use of oxygen of air and atmospheric water as the only chemical species and either UVA (315–400 nm) or visible (400–760 nm) radiation in the presence of a catalyst to induce photooxygenation or photooxidation reactions. The most often used photocatalysts are semi-conductors, mainly titanium dioxide (TiO_2), which when irradiated under UVA cause redox reactions of various species (water, oxygen, pollutants) adsorbed on its surface [1]. Alternatively, organic photosensitizers or dyes may be included, adsorbed or grafted on various inorganic supports, giving rise to photosensitizing materials also able to induce the formation of reactive oxygen species (ROS) when irradiated mainly in the visible range and leading most often to photooxygenation reactions [2]. In the following, a distinction will be made between photocatalysts and photosensitizing materials and their different mechanisms will be explained.

Photocatalysis is extensively investigated and used as an advanced oxidation process (AOP) for improving the indoor and outdoor air quality, critical to our health, wellbeing, and productivity. Among several AOPs bearing promise for treating polluted air, photocatalysis is not the only possible solution, but is one of the most efficient one, with already proven efficiency on scientific grounds [3–5]. It is aimed at oxidizing the

pollutants up to their mineralization, i.e., transformation into carbon dioxide, water, and eventually mineral acids, avoiding as far as possible the formation in significant amounts of incompletely oxidized side-products, which have to be carefully controlled for any application. Decontamination, deodorization, and disinfection of indoor air are thus one of the most important applications of TiO_2 photocatalysis [3].

Alternatively, the gas-phase production of singlet oxygen in its first excited state ($\text{O}_2\ ^1\Delta\text{g}$ or $^1\text{O}_2$ in the following), a powerful oxidant, by photosensitizing materials might be very useful in some selected applications, e.g., mild and selective oxygenation of high-added value products in fine chemicals synthesis, treatment of special wastes containing sulfur compounds [6, 7], or bactericidal photodynamic inactivation (PDI) [8–10], besides the well-known applications in solution for wastewater treatment and photodynamic therapy (PDT) [11, 12].

This short review describes some of the gas-solid reactors often used for selected applications and presents the main materials designed for both cases, i.e., photocatalysis and photosensitization. It focuses especially on the use of photoreactors for photocatalysis and on the development of standard reactors/conditions for comparing the efficiency of materials designed for air treatment.

2 Photocatalysis vs. Photooxygenation

Photocatalysis is based on the excitation of narrow band-gap semi-conductors (usually TiO_2) to generate electrons and holes under UV radiation (Fig. 1). The photogenerated holes react with surface-adsorbed water to give the highly reactive hydroxyl radical (HO^\bullet) as the main ROS, while in the presence of oxygen, superoxide radical anion ($\text{O}_2^{\bullet-}$) and alternatively singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) [13] are the other produced ROS [14]. The

Correspondence: Dr. Sylvie Lacombe (sylvie.lacombe@univ-pau.fr), IPREM UMR CNRS 5254, Université de Pau et Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 rue du Président Angot, 64053 Pau cedex, France.

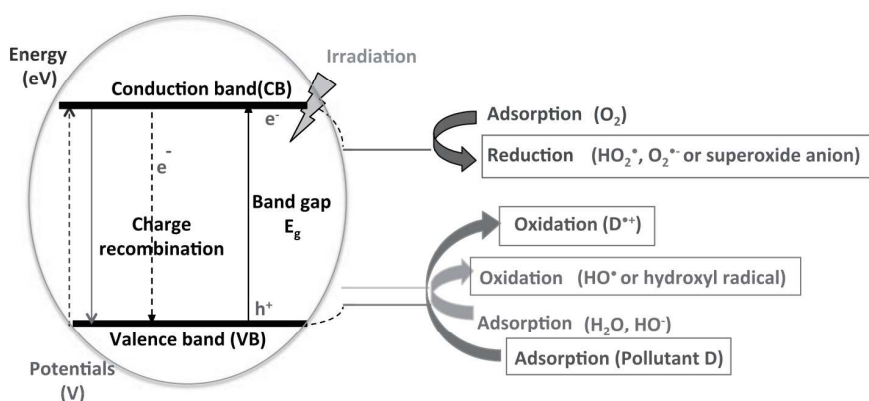


Figure 1. Schematic of TiO₂ photocatalytic mechanism.

high reactivity of hydroxyl radicals makes heterogeneous photocatalysis an efficient, albeit unselective method for photo-oxidation, ultimately leading to mineralization. A lot of papers and patents were recently devoted to solid-gas photocatalysis for the mineralization or organic pollutants in air [3], both for indoor (volatile organic compounds or VOCs) [1, 5, 15–17] and outdoor (mainly nitrogen oxides or NO_x) [18–20] pollutants degradation. Since TiO₂ mainly absorbs UVA light, a great interest arose during these last 15 years in the development of modified TiO₂ extending its absorption spectrum in the visible range in order to take more advantage of solar or even indoor lighting [21]. The main strategies towards visible-light absorbing TiO₂ are metal (transition metals or noble metals) or non-metal (nitrogen, carbon, sulfur, fluorine) doping, dye sensitization, coupling of semi-conductors, and defect introduction [22].

On the other hand, oxidation reactions performed with molecular ground state oxygen (³O₂) are limited by its weak reactivity under usual conditions. The production of singlet oxygen ¹O₂ by photosensitization of organic photosensitizers (PSs) or dyes is another important process enabling photo-oxygenation, i.e., selective oxidation by oxygen uptake, of various electron-rich substrates in several kinds of media. For a convenient handling, the relevant PSs are often immobilized or grafted on inert supports like silica, alumina, polymers, zeolites, layered double hydroxides (LDH), cellulose, dendrimers, carbon nanotubes etc. with different macroscopic forms, e.g., films, powders, beads, glasses, or fibers, and various specific surface area, surface properties, and transparency. Other advantages of these supported PSs are the control of aggregation and self-quenching of the dye, the increase of their photostability, their easy separation from the other reactants and products, the possible use of solvents where PSs are poorly soluble or their use in solvent-free reactions (gas-solid interface) [2, 23].

The involved steps of photo-induced sensitization of ground state oxygen to produce singlet oxygen, also called Type II photo-oxygenation, are depicted in Fig. 2. Singlet oxygen is a powerful electrophile able to add to electron-rich compounds like dienes, sulfides, amines, phenols, anions etc. It is very useful as a versatile synthetic reagent for fine chemical synthesis, wastewater treatment, and photodynamic processes, e.g., damage of living tissue by the combination of a photosensitizer, visible

light, and oxygen, including blood sterilization, photodynamic therapy, insecticides and pesticides degradation [24].

Although photosensitization is also able to produce radical species by Type I reactions (electron transfer) depending on the structure of the dye, this review only focuses on singlet oxygen production (Type II reactions) by photosensitizing materials. Singlet oxygen in its first excited state O₂ ¹Δ_g is a powerful oxidant, with a variable lifetime (τ_Δ) depending on the solvent/medium: 3.1 μs in water, 9.5 μs in methanol, 59 μs in C₁₀F₁₈, 50 μs in

silicone rubber, 38–28 μs in poly(methyl methacrylate) and polystyrene (PS), respectively, at T > T_g (glass temperature). In the gas phase, τ_Δ is calculated to be 86 or 54 ms for air at 0 % or 100 % relative humidity, respectively, at 1 bar and 298 K. This means that singlet oxygen is able to diffuse and react with suitable reactants in the gas phase, since the average value of the square of distance *d*, which an O₂ molecule travels during time *t* depends on its diffusion coefficient *D*₀ according to *d*² = 6*D*₀*t*. With *D*₀ = 0.232 cm²s⁻¹ for O₂ gas at 298 K, and τ_Δ = 54 ms for air of 100 % relative humidity at 298 K and 1 bar, the diffusion length of ¹O₂ is estimated to be 2.7 mm [25]. These considerations are to be compared with the very short lifetimes of hydroxyl radicals in the ns range [26] formed in the photocatalytic process limiting its diffusion from the source. In this case, the radical species have to react quickly with molecules pre-adsorbed on the surface of the photocatalyst (distance of photocatalysis efficiency < 10 nm from [27]). On the other hand, the superoxide radical anion, also formed during the photocatalytic process by reduction of ground state oxygen (Fig. 1), is prone to hydrogen abstraction to hydroperoxyl radicals HOO• and dismutation reactions leading to hydrogen peroxide.

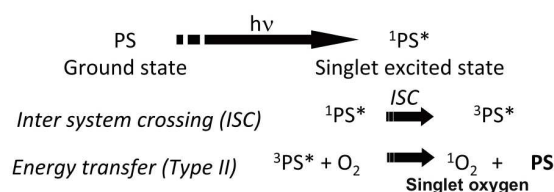


Figure 2. Schematic of photoinduced singlet oxygen (¹O₂) production by energy transfer or Type II reaction.

3 Description of Gas-Phase Reactors

3.1 General Considerations

According to recent literature on gas-phase photocatalysis, there is a great heterogeneity of devices and setups. Consequently, it is very difficult to compare the results from various

papers and to get a reliable comparison of the efficiency of newly developed materials [1]. Standard tests are strongly required in order to get comparable data for these photocatalytic materials. Another issue for gas-phase photocatalysis is that the reactor has to fit both the light source and the photocatalytic media, which may have various macroscopic shapes like powder, film, coating, monolith, foam etc. However, with the current development of light-emitting diodes (LEDs), the design of photoreactors is greatly facilitated, the wavelength range is more easily tuned than with conventional optical filters, and the durability of the light source is improved [28].

Generally speaking, for efficient reactions to take place, light absorption by the photocatalyst and mass transfer of the molecules to be oxidized have to be optimized as far as possible. The amount of light actually absorbed by the catalyst is most of the time difficult to measure, although the light emitted by the lamp should be carefully controlled, i.e., the emission spectrum and irradiance measurements at the sample position should be given for each experiment, which is far to be the case in most of research papers.

Depending on the application of the photocatalytic media, it will be gas-impermeable, i.e., passive materials such as films, coatings, paints, glasses, cements, concretes, pavements, ceramics, and so on, or gas-permeable, i.e., monoliths, foams, mesh

etc., for application in active air-purifying devices and heating, ventilation and air-conditioning (HVAC) systems. In the former case, the polluted gas has to flow over (parallel to) the material, while in the latter one the gas flows through (perpendicular to) it and the pressure drop through the material should be determined. For both kinds of configurations, either a one-pass, i.e., single-pass, reactor or a recirculating loop, or batch reactor where the gas flows many times on/through the material, may be designed.

Although numerous configurations of recirculating batch reactors were described in the literature, they are generally not well-suited for use in remediation in industrial settings, but could be of interest for indoor air-quality maintenance and odor control [29–32]. In the case of passive photocatalytic materials mainly claimed for self-cleaning applications (paints, coatings, cements, concretes etc.), besides the normalized tests described below, one of the possible solutions to assess the additional gas depolluting function under realistic conditions could be the use of a specifically equipped large chamber reactor where gas mass transfer is ensured by natural convection, eventually with an added fan [33–35]. Under such conditions, it was possible to measure the quantum efficiency of carbon dioxide production from soot mineralization deposited on TiO_2 -coated mortar samples (Figs. 3 a, b). The calculated value

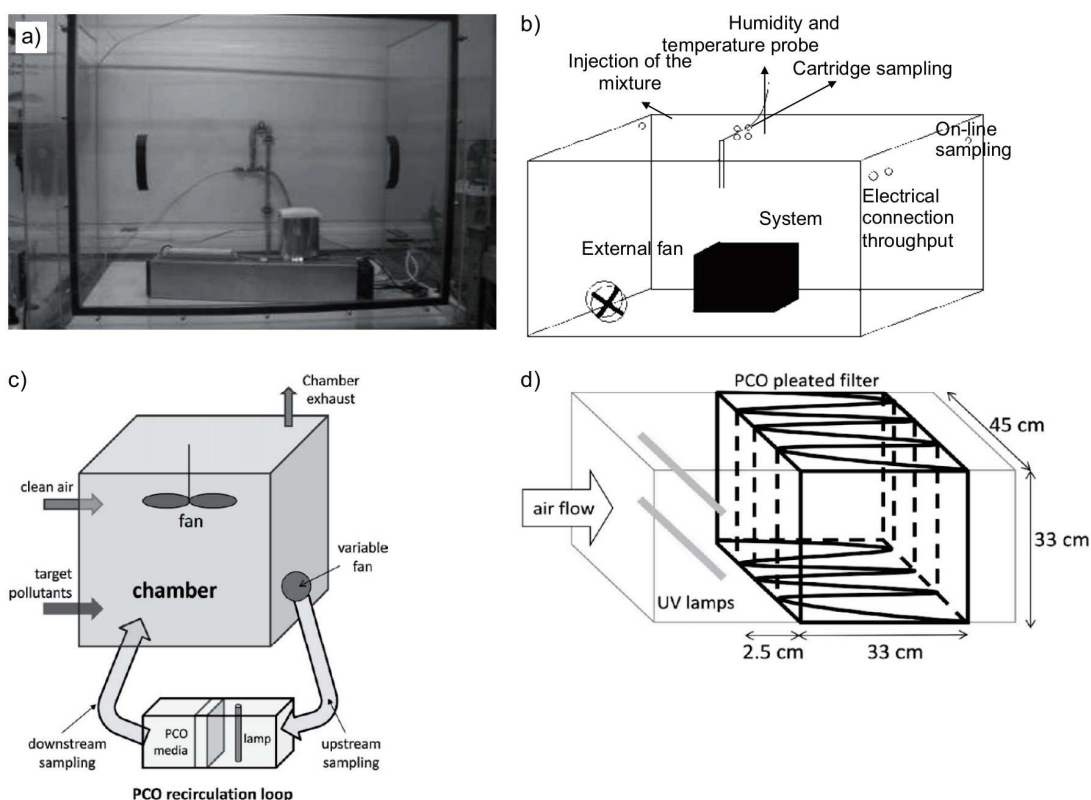


Figure 3. (a) Picture of a 1.2-m³ polyacrylate chamber for recirculating batch experiments on photocatalytic devices or materials; (b) schematic diagram of the polyacrylate chamber, reproduced from [33] with permission from Springer; (c) schematic diagram of a 20-m³ large-chamber stainless-steel reactor with external photocatalytic oxidation (PCO) recirculation loop and its photocatalytic chamber with (d) a pleated filter configuration made with a commercial supported TiO_2 media (Quartzel[®]), reproduced from [37] with permission from Elsevier.

(5.4×10^{-4} molecules per photon) was of the same order of magnitude as that of Mills in another smaller reactor (1.1×10^{-4} molecules per photon) [36]. A larger-scale flow-through recirculating reactor was used by Destailats et al. to analyze the efficiency of Quartzel[®] photocatalytic mats for indoor air remediation at low pollutants concentration (Figs. 3 c, d) [37].

In many industrial applications, contaminated airstreams may be produced on a continuous or near-continuous basis in single-pass reactors (Fig. 4). Short residence times are the main parameters, which depend on the geometry of the reactor and on the flow rate.

Although extensively used at the lab-scale, powder-layer reactors, where a simple bed of photocatalyst is simply supported

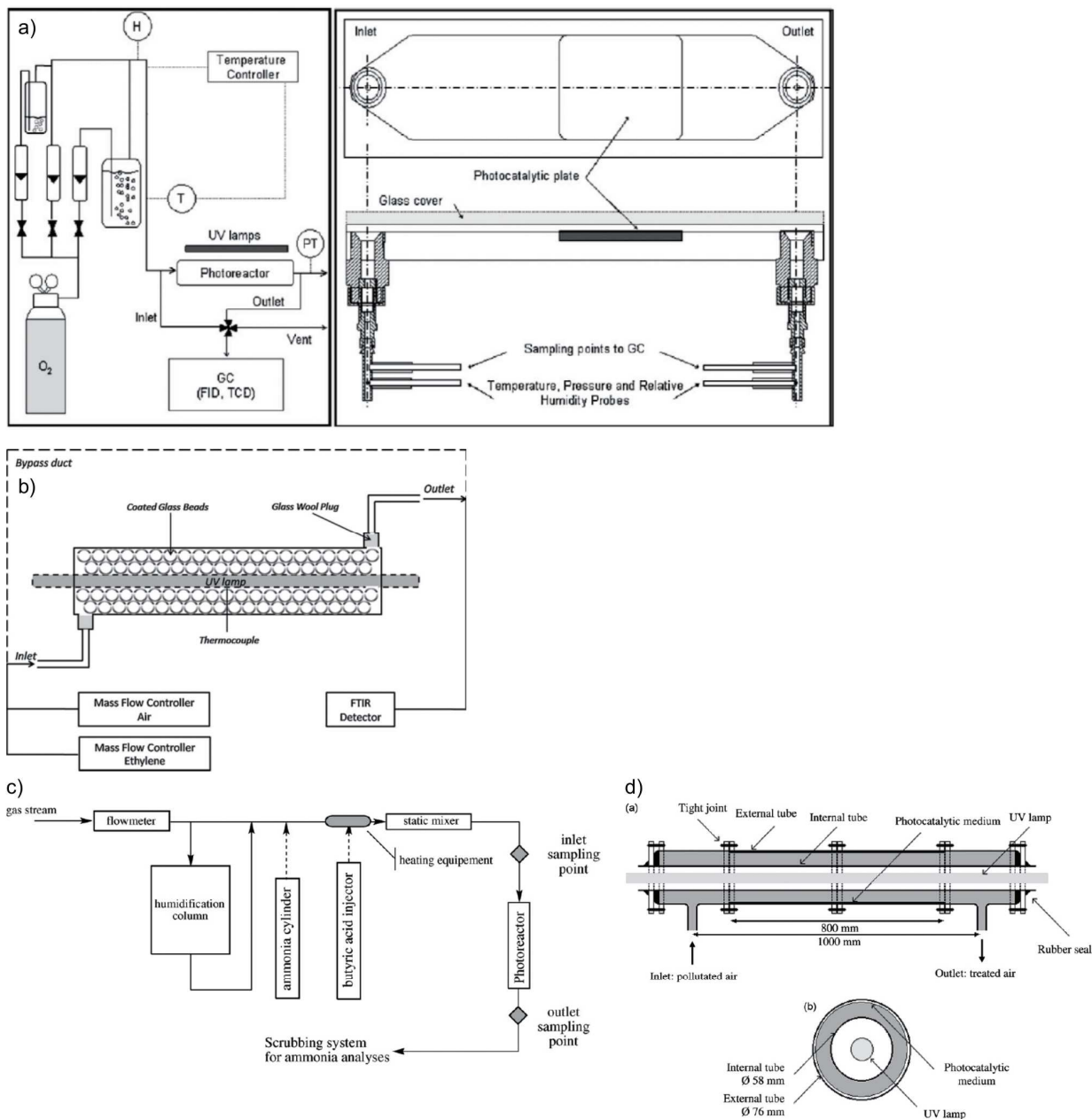


Figure 4. Schematic diagram of (a) a narrow slit, flat-plate, single-pass, flow-over photoreactor made of a $75 \times 200\text{-mm}^2$ glass plate coated with the photocatalyst, reproduced from [38] with permission from Elsevier; (b) packed-bed single-pass reactor with TiO_2 -coated glass beads, reproduced from [39] with permission from Elsevier; (c) single-pass flow-over annular photoreactor where (d) the commercial supported photocatalyst (non-woven textile 1048 from Ahlstrom[®]) is deposited on the outer surface of the annular reactor containing a fluorescent tube in its center, reproduced from [40] with permission from Elsevier.

on a porous glass frit or filter, and fluidized-bed reactors, where the powdered catalyst is fluidized in the gas stream (Fig. 5) are not suitable for large-scale applications with high flow rates.

Accordingly, supported catalysts such as coated surfaces (Fig. 4 a) [38] or glass beads for packed-bed reactors (Fig. 4 b) [39], textiles (Figs. 4 c, d) [40], fibers (Fig. 6) [41–43], foams (Fig. 7) [44–46], monoliths (Fig. 8) [4, 47, 48] easier to transport and handle, which can accommodate higher flow rates with lower pressure drops than powder layers, are most often used. Optical fiber photoreactors (Figs. 6 a, b) present several advantages such as the optimization of light absorption [49] and the possible fabrication of lighting textiles [50]. However, the catalyst loading, the surface area, and the extent of irradiation are not always easily controlled. A comprehensive review of the advantages and drawbacks of some of these reactors was recently provided by Mo et al. [1].

The efficiency of the photocatalytic reaction is also determined in numerous ways depending on the reactor configuration. In the case of a single-pass flow reactor, the first, and often sole, analysis relies on the calculation of conversion as follows:

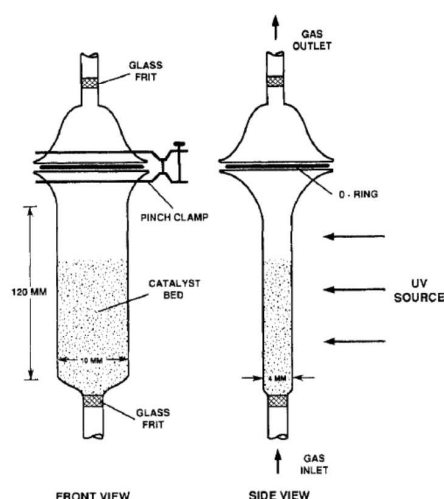


Figure 5. Schematic diagram of a bench-scale flat-plate fluidized-bed photocatalytic reactor; reproduced from [30] with permission of ACS.

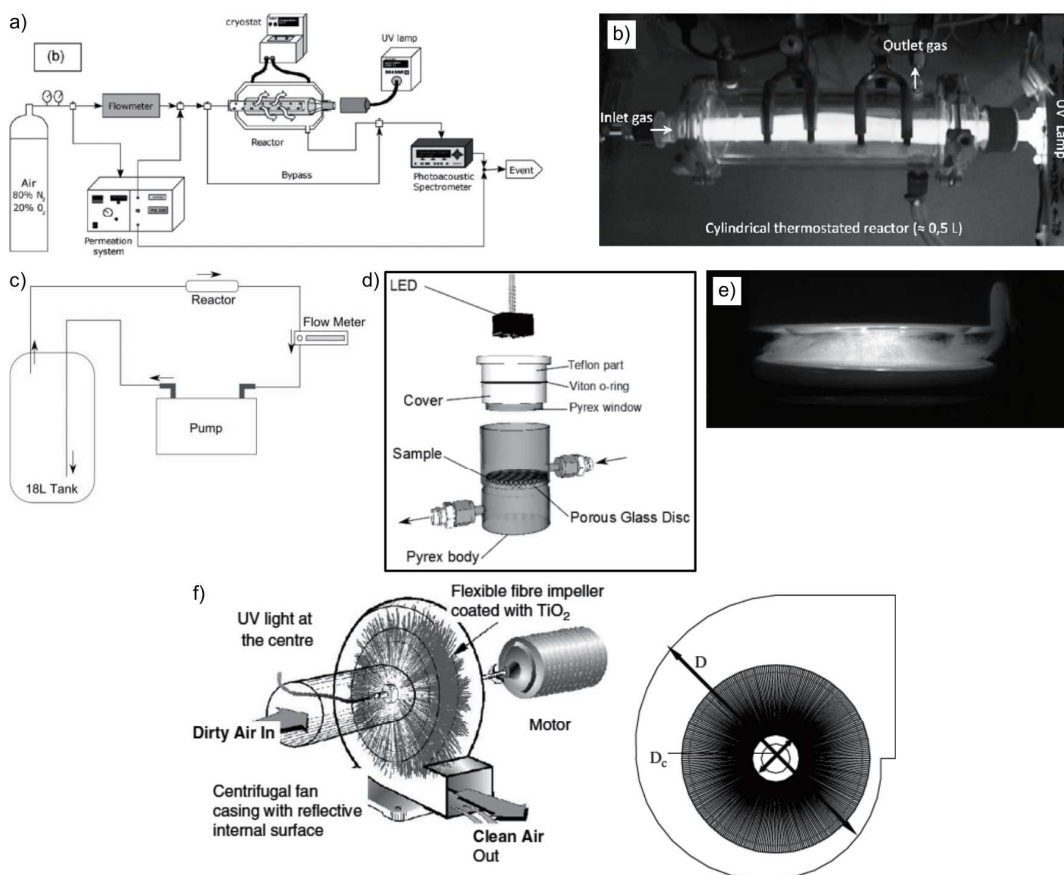


Figure 6. Schematic diagram of (a) a one-pass flow reactor containing (b) a textile made of optical fibers coated with TiO_2 , reproduced from [50] with permission from Elsevier; (c) a recirculating photoreactor (d) with LED source containing (e) pure TiO_2 microfibers obtained by extrusion/wet-spinning of a templated TiO_2 gel xerogel, reproduced from [43] with permission from Elsevier; (f) a photocatalytic mop fan designed for indoor air treatment where the flexible fiber mop is made of polymer coated with the TiO_2 photocatalyst, reproduced from [42] with permission from Elsevier.

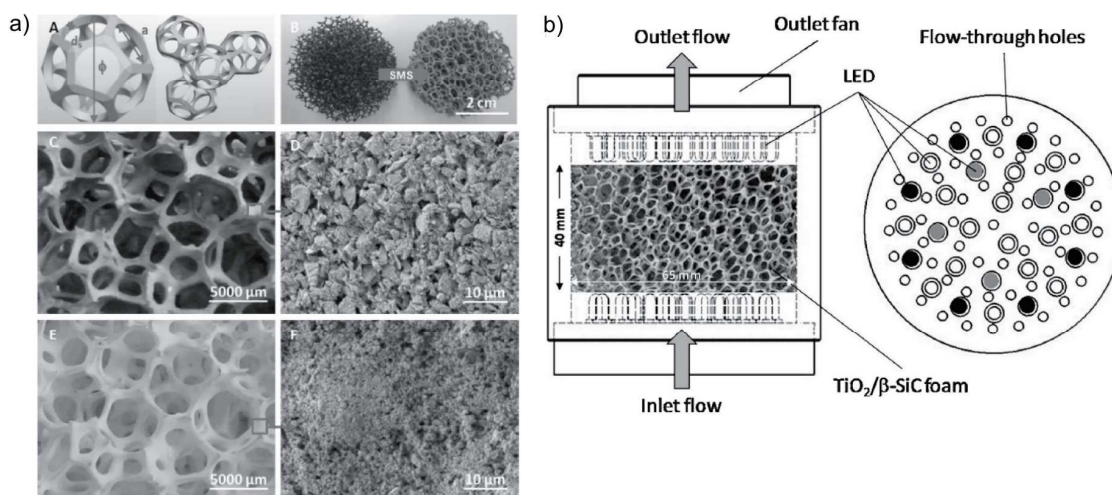


Figure 7. (a) Pictures of β -SiC foams. (A) Schematic drawing of a model with packing of regular pentagonal dodecahedron and characterized by the cell size (ϕ), the strut or bridge diameter (d_s) and the window size or pore diameter (a) as their most characteristic parameters. (B) Optical images of the pre-shaped alveolar polyurethane precursor and the corresponding alveolar open-cell self-bonded β -SiC foam obtained with the shape memory synthesis (SMS) replica method. Optical and SEM images (C, D) of the bare medium specific surface area β -SiC foam and (E, F) of the $\text{TiO}_2\text{UV100}$ (15 wt %)/ β -SiC foam, in both cases with a $5400\ \mu\text{m}$ mean cell size, reproduced from [66] with permission from Elsevier. (b) Scheme of the flow-through structured photocatalytic reactor incorporating LEDs and the $\text{TiO}_2\text{MPT623}/\beta$ -SiC foam. In addition to both top- and bottom-located LED-printed circuit boards, it includes a $10\ \text{m}^3\text{h}^{-1}$ inner fan for working in a recirculation mode inside the test chamber. The LEDs were equally distributed between both top- and bottom-printed circuits; reproduced from [45] with permission from Elsevier.

$$\text{conversion (\%)} = \frac{C_{\text{in}} - C_{\text{out}}}{C_{\text{in}}} \quad (1)$$

eventually giving the average oxidation rate r as

$$r = \frac{F \times \text{conversion (\%)} \times C_{\text{in}}}{A} \quad (\text{mol min}^{-1}\text{m}^{-2}) \quad (2)$$

where F is the flow rate of the inlet gas and A the surface of the photocatalytic sample. In batch or recirculating reactors, the first result is most often the pollutant concentration against time $c = f(t)$, from which a rate law and a pseudo kinetic rate constant is derived provided that only initial rates are considered to avoid any interference with reaction products. However, these kinetic constants will depend, among other parameters like reactor configuration and light irradiance, on the amount of photocatalytic material used, i.e., mass or surface area.

That is why a better determination is the calculation of the quantum efficiency which denotes the rate of a given photo-physical or photochemical process divided by the total absorbed photon flux within a wavelength range for a polychromatic excitation. However, in heterogeneous photocatalysis, only the number of photons incident onto the surface of the photocatalyst is easily known. Hence, the photonic efficiency is commonly used, i.e., the ratio of the rate of the photoreaction measured for a specified time interval, usually the initial conditions, to the rate of incident photons within a defined wavelength interval inside the irradiation window of the reactor.

Another point to be addressed during the photo-induced reaction is the possible formation of intermediate by-products. For instance, in gas-phase photocatalysis of a great number of VOCs, various aldehydes including formaldehyde might ap-

pear in the gas phase before complete mineralization. That is why the mineralization rate and yield and, alternatively, the yields of intermediate by-products are important parameters to be controlled for such applications.

3.2 Normalized Tests for Photocatalytic Degradation of NO_x and VOCs

At present, two main types of photoreactors are competing for comparing the efficiencies of photocatalytic materials for nitrogen oxide and VOCs oxidation under normalized conditions, namely a plug-flow reactor (PFR) proposed in ISO 22197-1 standard and a continuous stirred-tank reactor (CSTR) proposed by CEN (Fig. 9), both working in a single-pass mode [51]. In the PFR, the section of the flow is limited ($50 \times 5\ \text{mm}$) which may be problematic for some materials such as concrete, road pavements, bitumen etc. A CSTR is easier to use with any kind of photocatalytic sample, which does not experience a concentration gradient as in the PFR reactor. The advantages and drawbacks of both reactors, as well as the proposed calculation methods for determining the photocatalytic efficiency of various materials independently of reaction parameters were extensively discussed [51–54].

3.3 Gas-Phase Production and Reaction of Singlet Oxygen

Compared to the previously described photocatalytic oxidation of VOCs and NO_x , the use of singlet oxygen for selective pho-

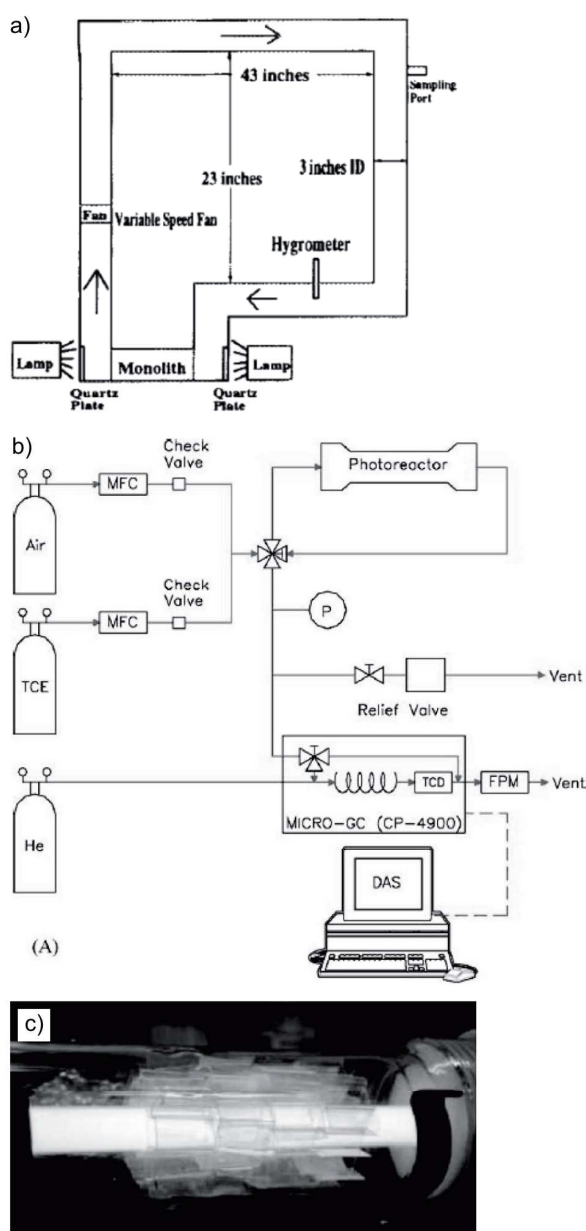


Figure 8. Schematic diagram of (a) a recycling loop acting as a continuous stirred-tank reactor (CSTR) containing as photocatalyst a ceramic honeycomb monolith where TiO_2 nanoparticles are coated; reproduced from [47] with permission from Wiley; (b) single-pass photoreactor containing four polyethylene terephthalate (PET) monoliths coated with TiO_2 thin films by a sol-gel procedure where (c) a fluorescent tube is inserted in the axial position; reproduced from [4] with permission from Elsevier.

toxygenation in the gas phase was only scarcely described. From the analysis of the genotoxicity of volatile reactive oxygen species (ROS) produced by Rose Bengale, Camoirano et al. concluded that the production of only singlet oxygen or of oth-

er additional ROS with higher lifetime depends on the amount of water on the photosensitizing material [55]. These ROS were able to have a genotoxic effect on microorganisms located 1–10 mm away from the catalyst.

Solvent-free photooxygenation of organic substrates embedded in porphyrin-loaded polystyrene beads was reported, but the reactions were carried out in Petri dishes at the solid-gas interface [56, 57].

Our team has shown that singlet oxygen produced at the gas-solid interface by photosensitizing materials could react without added solvent with volatile compounds such as dimethylsulfide. These solvent-free photooxygenation reactions were carried out in a one-pass reactor containing the transparent photosensitizing monoliths (Figs. 10 a, b) [58–60]. A similar reactor was applied for monitoring singlet oxygen photooxygenation reactions of volatile dimethylsulfide using mesoporous silica thin films containing grafted photosensitizers [61]. Most often, a striking result was the immediate addition of $^1\text{O}_2$ on the volatile sulfide resulting in a strong decrease of VOC concentration at the outlet of the reactor as soon as the lamp was switched on (Fig. 10 c), while partially oxygenated heavier products like dimethylsulfoxide, dimethylsulfone, dimethyldisulfide, and in some cases sulfuric and sulfonic acids were trapped in the silica xerogel.

4 Photocatalytic and Photosensitizing Materials

From the previous review on photocatalytic reactors, it may be stated that a laboratory or an industrial gas reactor is most often designed to fit the light source and the macroscopic shape of a given photocatalytic material. A number of reactor configurations and reaction conditions are thus possible, depending on the material and the sought application.

4.1 Photocatalytic Materials

Photocatalytic semi-conductor materials are often commercialized in the form of powders or colloidal suspensions, with well-defined particle size, i.e., nanoparticles or aggregates, surface area, crystallinity, and surface properties. They can also be lab-prepared by the sol-gel process and may thus be obtained as thin films and coatings on various types of surfaces. For an easy handling of photocatalysts and a cost-effective separation of it from the systems, the immobilization of TiO_2 nanoparticles on solid supports was investigated from the late 1980s [46]. It is not possible in such a short paper to make a comprehensive review on all the numerous contributions to the field of photocatalytic materials. We will rather refer to some recent review papers on these topics and only give some selected and representative examples, focusing only on TiO_2 materials used for gas-phase oxidation. For example, several extensive review papers deal with the broadening of the absorption spectrum of TiO_2 towards the visible area [21, 22, 62]. Likewise, the general properties of TiO_2 are not described herein [63–65].

In the following, the various macroscopic shapes of photocatalytic materials enabling their use in gas-phase photoreac-

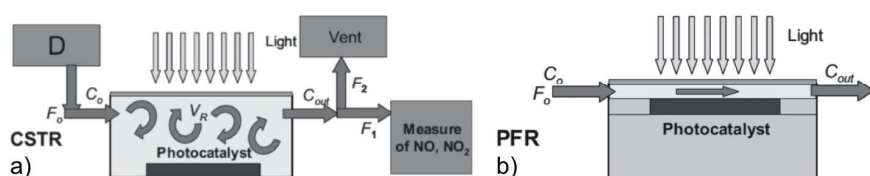


Figure 9. (a) Schematic of a CSTR (well-mixed) and (b) of a PFR (piston flow) reactor. A flow F_0 enters at concentration C_0 and exits at C_{out} after some test substrate molecules are consumed by photocatalytic reaction on the photocatalyst. Accessory configuration of the reactor is reported at the top, where D is a system for gas mixture supply/preparation, i.e., a diluter. The external lamp provides an illumination intensity I_0 on the sample surface. The typical reactor volume used in UNI 11238-1 is 3 L, but it can be arbitrarily chosen as demonstrated here. Reproduced from [51] with permission from De Gruyter.

tors are in the focus, making the difference between TiO_2 coatings on various substrates and bulk TiO_2 .

4.2 TiO_2 Coatings or Supported Photocatalysts for Gas-Phase Oxidation

The coating of TiO_2 nanoparticles (NPs) or nanotubes on surfaces like non-woven fabrics, ceramic foams, porous metallic structures, glass beads or surfaces is the most often applied method for developing a photocatalytic process. For a possible application for liquid- or gas-phase remediation, the supported photocatalyst has to minimize the intrinsic drawbacks issued from the immobilization of TiO_2 on a macroscopic support, namely (i) low exposed surface area-to-volume ratio, (ii) possible mass transfer limitations, (iii) increase of pressure drop inside the photocatalytic reactor, (iv) complexity in providing the light to the photocatalyst, and (v) possible catalyst washout or fouling due to poor photocatalyst adherence [66].

Non-woven fabrics are light, flexible, and inexpensive, some of them being commercial, e.g., media 1048 from Ahlstrom®, Volver from BMES, Quartzel® from Saint-Gobain Quartz, etc. However, they are often not mechanically stable and may release TiO_2 nanoparticles when handled. As an example, an annular PFR coated with such a media was used for ammonia and butyric acid degradation (Fig. 4c, [40]). A TiO_2 -coated polyester photocatalyst was also used for the gas-phase degradation of gaseous methanol in a single-pass reactor [67]. In addition to the previous supports, polymer-supported TiO_2 might also be useful [68].

Porous or multichannel support materials such as honeycomb- or square monoliths do combine a good contact between the photocatalyst and air and may stand high flow rates with low pressure drop. However, they suffer from poor irradiation distribution and a limited penetration of light inside the monolith [48], except with organic polymers with high transmittance in the UVA range (Figs. 8b, c, [4]).

TiO_2 -immobilized porous ceramic foams are one of the most useful photocatalytic filters for commercial air-purifiers designed for indoor-air remediation [32]. They present high heat-resistivity for TiO_2 immobilization via sintering of a titania-based xerogel. Their highly open porous structure with large surface area provides excellent properties for optimizing gas flow with a low pressure drop and a good surface contact [46]. Besides the most often used metallic foams mainly made of

nickel or aluminum and ceramic foams mainly made of alumina or cordierite, polymeric and carbon foams are less employed [66]. Alternatively, β -SiC foams with medium specific surface area and large mean cell size recently demonstrated very interesting properties for methylethylketone oxidation at low flow rate and concentration both in a single-pass or recirculation mode [45]. A new miniaturized LEDs/ β -SiC foams reactor was designed (Fig. 7b), which showed

improved performances with 392-nm LEDs using a visible light responsive Pt chloride-modified rutile TiO_2 , MPT623 from Ishihara Sangyo Kaisha for coating the β -SiC foams. Another approach based on a titanium mesh-impregnated photocatalyst TMiP™ was developed by Ochiai et al. and successfully applied for acetaldehyde decomposition in batch mode [69].

4.3 Materials Containing TiO_2 in the Bulk

In this part, selected examples of various materials where the TiO_2 photocatalyst is embedded in the bulk will be presented. As in the previous section, these materials can have various macroscopic shapes like surfaces, fibers, ceramic, tiles etc.

Polymer films containing embedded TiO_2 were successfully used for the gas-phase oxidation of ethanol in a single-pass annular reactor where the walls were coated with the polymer. Even if the films appeared stable on the experimental timescale, polymer degradation occurred to some extent [70]. Industrial photocatalytic virtually impermeable films (VIF), made of polyethylene embedding TiO_2 and polyamide layers (Fig. 11a), were prepared by ARKEMA France for degrading dimethyldisulfide (DMDS) used as fumigant, in order to decrease the DMDS concentration in the air space between the treated soil and the film. A large chamber (1.2 m^3) batch reactor and a special 144-L static reactor designed in order to reproduce the large field experiments (Figs. 11b, c) led to the determination of the optimum composition of the films in terms of number of layers, thickness, and TiO_2 concentration by studying the degradation kinetics of acetone and DMDS [71].

Photocatalytic mortars containing TiO_2 , initially prepared for self-cleaning applications, successfully oxidized gaseous formaldehyde in a specially designed single-pass reactor [72]. On the other hand, the ability for decomposition of formaldehyde and of a mixture of five VOCs of six photocatalytic indoor-paints with TiO_2 embedded in different binder systems such as lime, polyorganic siloxane, silica sol-gel and organic binders, was studied in an environmental 27-L test chamber. The experiments were carried out in a static batch mode with either office or UVA light. Binders and additives decomposed to aldehydes, including formaldehyde and ketones; formaldehyde removal was not detected and the amounts of side-products were higher under UVA light than under normal light.

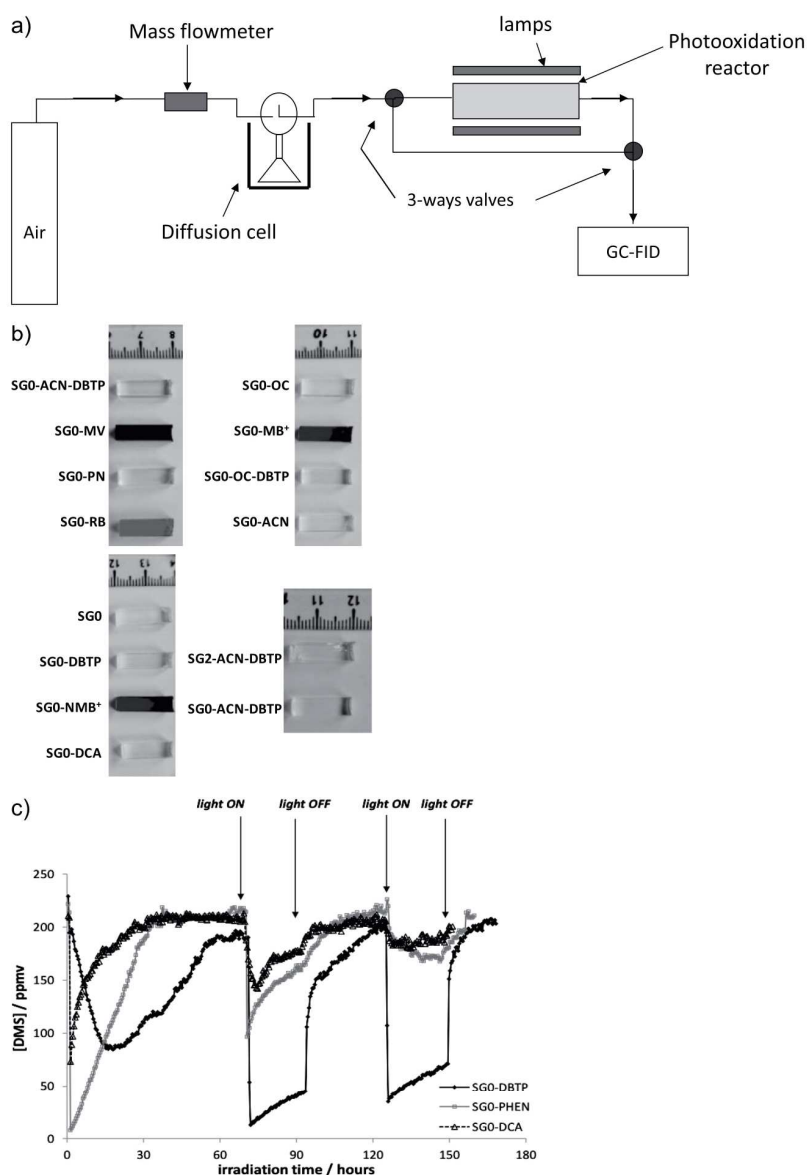


Figure 10. (a) Single-pass photoreactor containing (b) silica xerogels embedding various photosensitizers (DBTP: 9,14-dicyanobenzo[*b*]triphenylene, MV: methylene violet, PN: phenalenone, RB: Rose bengale, NMB⁺: new methylene blue, DCA: 9,10-dicyano-anthracene, OC: trimethoxy(octyl)-silane containing silica xerogel; SG0: the silica-xerogel is only embedding the sensitizer, SG2: the sensitizer is covalently grafted to the silica xerogel). (c) Dimethylsulfide concentration at the outlet of the reactor as a function of the sensitizing material used; reproduced from [58] with permission from ACS and from [80] with permission from Wiley.

The VOCs introduced into the chamber were not decomposed [34]. Conversely, photocatalytic paints were shown to quickly oxidize NO and NO₂ mainly to nitric acid/nitrates with near to unity yield in a single-pass flow tube reactor [20].

The ability of four samples of tiles, including photocatalytic ones, for removing indoor air pollutants, i.e., formaldehyde and several VOCs, was investigated in chamber experiments

according to standard ISO 16000-9 under artificial light. Secondary emissions, including formaldehyde, were identified and generated by cleavage, hydrolysis, rearrangement or radical reactions [35]. The significance of adsorption of molecules to be oxidized on the kinetics of the photo-reaction was recently modeled [73].

It should be mentioned that mesoporous TiO₂ or mixed SiO₂/TiO₂, although intensely investigated, were only scarcely used for gas-phase environmental applications, but rather for energy applications like water splitting, solar cells, lithium-ion batteries, and so on [74]. The high photocatalytic efficiency of mesoporous films of TiO₂ prepared by a template-assisted procedure and used for nitrogen oxide oxidation was assigned to a local increase of NO pressure in the nanopores of the mesoporous film close to the photocatalytic sites [75]. Likewise, macrostructured mesoporous TiO₂ materials prepared using a micelle-templated method and containing anatase TiO₂ presented a much higher efficiency for ethylene oxidation than commercial anatase-rutile TiO₂ due to their sponge-like structure favoring ethylene intradiffusion and photoabsorption [76]. Mesoporous titanosilicates with worm-like 3D mesoporosity were highly efficient for propylene photooxidation due to the 3D mesoporosity, large mesopores, and enhanced hydrophobicity arising from silylation of the material [77].

Pure TiO₂ microfibers, prepared by a sol-gel process followed by wet spinning, injection and coagulation of fiber material dispersed in a liquid were used in specially designed recirculation batch reactors for the mineralization of several VOCs [78, 79]. With the thinner fibers arranged as a loose mat, the kinetics of mineralization of acetone, heptane, and toluene were compared with that obtained with a Quartzel[®] mat, i.e., commercial TiO₂-coated quartz fibers, under strictly similar conditions, specially regarding light absorption (Figs. 6c, d, e). The lab-made pure TiO₂ fibers proved to be less efficient than commercial material for acetone and heptane mineralization at 20% relative humidity (RH), but performed as well at 60% RH. However, the pure TiO₂ fibers were more efficient for toluene mineralization, probably due to their improved micro-/mesoporosity (Fig. 12) [43].

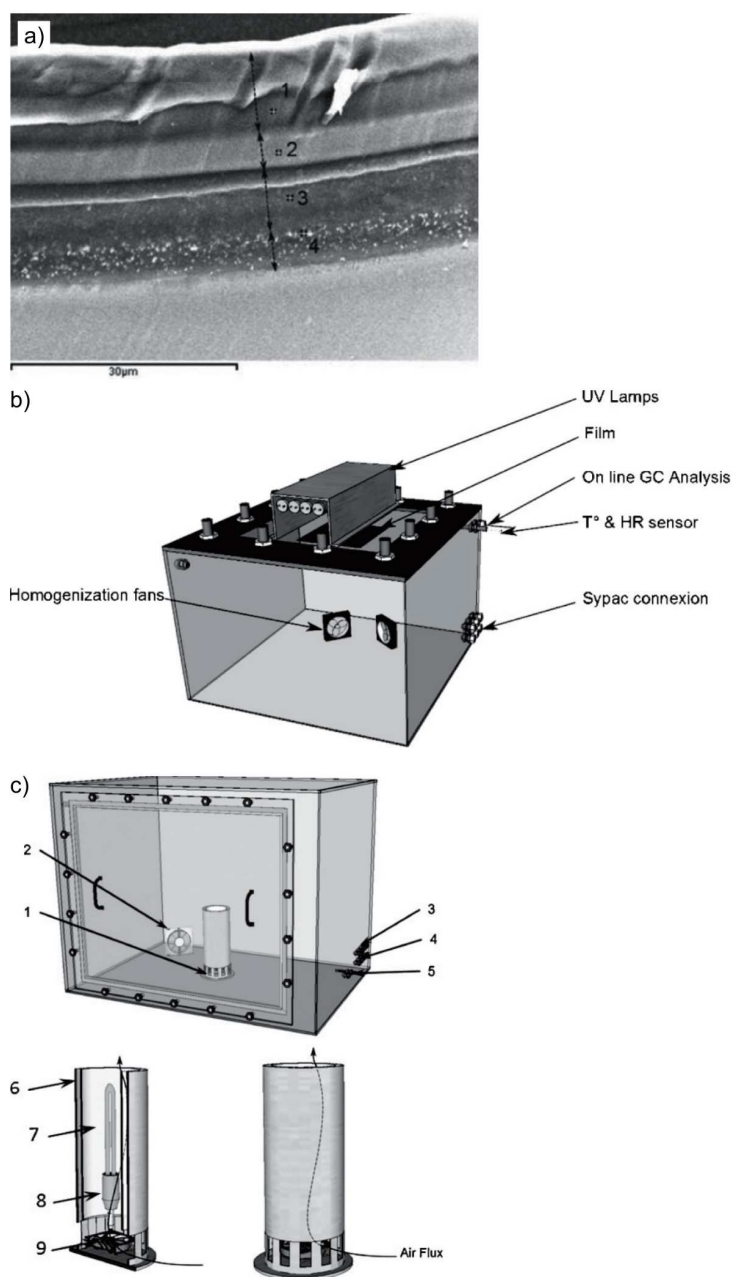


Figure 11. (a) Characterization of the VIF photocatalytic film by scanning electronic microscopy; (b) 144-L tight box used for photocatalytic tests against DMDS with two homogenization fans and an upper Pyrex window on which the lamps were placed and below which the film was hold; (c) 1.2-m³ closed chamber used for the photocatalytic tests; reproduced from [71] with permission from Elsevier.

4.4 Transparent Bulk Photosensitizing Materials

A lot of various photosensitizing materials, combining different inert supports and photosensitizers, with different macroscopic shapes have been prepared during the last decades [2, 23]. To

the best of our knowledge, only scarce examples of their use for gas-phase oxygenation are found in the literature. However, most of them were successfully used for singlet oxygen production at the gas-liquid interface and also proved to be efficient bactericidal materials. Silica monoliths containing embedded or grafted photosensitizers were highly efficient for solvent-free oxygenation of volatile sulfides in the gas phase (Fig. 10) [58–60, 80]. These silica monoliths obtained by a sol-gel process present several advantages: (i) they are optically transparent ensuring a good penetration of light, (ii) depending on the xerogel synthesis they have a high micro or micro/meso porosity with high specific surface area in the 500–700 m²g⁻¹ range, (iii) they are mechanically stable, (iv) their shape may be tuned according to the chosen mould, (v) the silica support is chemically inert contrary to polymer matrices, (vi) the light absorption range may be tuned by proper choice of the photosensitizer. Depending on the applications, the photosensitizer may be simply embedded in the xerogel during the sol-gel process provided it is soluble enough in polar solvents. Alternatively, grafted photosensitizers are obtained when mixing suitable derivatives bearing a triethoxysilyl group with the usual tetramethoxysilane (TMOS) [58, 60].

Due to their transparency, the quantum yield of singlet oxygen production was measured by phosphorescence emission at 1270 nm in the absence of any solvent [58, 81]. The conclusion of these studies suggested two locations of the photosensitizers (PSs) inside the monoliths, no obvious influence of the silica matrix on the triplet transient except for embedded phenothiazines, and much longer triplet lifetimes than in air-equilibrated solvents. The PSs triplets were efficiently quenched by ground state oxygen inside the monoliths, and high singlet oxygen quantum yields were measured directly at the gas-solid interface. The singlet oxygen lifetime in the monoliths was much higher than in usual polar solvents (14–25 µs vs. 10 µs in MeOH for instance), enabling its free diffusion inside the silica porous network. The efficiency for oxidation of volatile dimethylsulfide was not correlated to singlet oxygen quantum yield, but rather to the adsorption properties of the matrix. Transparent silica monoliths can act both as suitable supports for the characterization of the reactive species involved in the photochemical processes and as efficient micro-reactors for photosensitized oxidation reactions in a medium behaving like a solid solution.

5 Conclusions

From this short review, it appears that solid-gas photocatalysis mostly aimed at indoor- or outdoor-air depollution makes use of a variety of photocatalytic materials based on TiO₂ immobi-

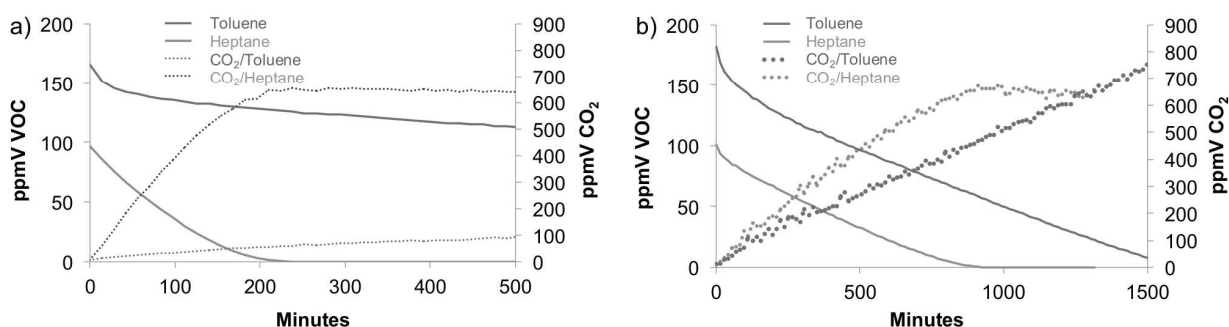


Figure 12. Comparison of the kinetics of (a) heptane, toluene, and CO₂ concentrations with time with Quartzel[®] mat; (b) heptane, toluene, and CO₂ concentrations with time with the lab-made pure TiO₂ fibers, at 20% RH; reproduced from [43] with permission from Elsevier.

lized on different kinds of organic or inorganic supports. Since a large choice of macroscopic forms of these photocatalytic materials is possible, e.g., glasses, paints, coatings, pavements, ceramic, tiles, cement, concrete, monolith, foam, mesh, textiles, papers etc., a great variety of solid-gas reactors were described in the literature. The configuration and application conditions of these reactors depend both on the material and on the light source. Accordingly, it is quite difficult to compare the properties of different materials for mineralization of pollutants in the gas phase. Moreover, the extent of mineralization and formation of by-products are not always well documented.

In order to address these concerns, standardization is strongly required. The first issue is the correct and extensive description of the light sources that should be mandatory in all the published papers. At the European level, CEN TC386 (Technical Committee) recently a technical specification was published describing accurately different light sources [82]. CEN TC386 is currently devoting further efforts to complete the description and application conditions of suitable gas-phase reactors, additionally to the already available ISO standards [52]. Further specifications and standards are thus expected in the near future.

As outlined, photocatalysis is a powerful oxidation process, ultimately leading to mineralization of pollutants. However, for any application under actual conditions, a careful investigation of the intermediate by-products and of the mineralization yields of the pollutants under study should be carried out. Moreover, the efficiency of any material/device will depend not only on the intrinsic properties of the material, mainly its photonic efficiency, for pollutant mineralization, but also on the proper design of the device/reactor where it will be working.

On the other hand, production of singlet oxygen in the gas phase by suitable photosensitizing materials was only scarcely investigated although it is a powerful photooxygenation reactant. Since its lifetime in the gas phase or in silica-based materials is in the range of tens of milliseconds or microseconds, respectively, it should be able to diffuse freely towards a suitable reactant. Porous silica-based photosensitizing materials thus appear as efficient for solvent-free photooxygenation of electron-rich compounds.

Acknowledgment

The authors thank ADEME for funding the SafePHOTOCAT project (2013-2015) and ANR[7CG] for funding the MEPHIS-TO project (2010-2014).

The authors have declared no conflict of interest.

References

- [1] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, J. J. Lamson, R. Zhao, *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 2229–2246. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2009.01.034
- [2] S. Lacombe, T. Pigot, *Photochemistry* (Ed: A. Albini), RSC Publishing, Cambridge **2010**, Vol. 38, 307–329.
- [3] Y. Paz, *Appl. Catal., B* **2010**, *99*, 448–460. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.05.011
- [4] B. Sánchez, J. M. Coronado, R. Candal, R. Portela, I. Tejedor, M. A. Anderson, D. Tompkins, T. Lee, *Appl. Catal., B* **2006**, *66*, 295–301. DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.03.021
- [5] B. Sánchez, M. Sánchez-Muñoz, M. Muñoz-Vicente, G. Cobas, R. Portela, S. Suárez, A. Gonzalez, N. Rodriguez, R. Amils, *Chemosphere* **2012**, *87*, 625–630. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.01.050
- [6] C. Cantau, T. Pigot, R. Brown, P. Mocho, M. T. Maurette, E. Benoit-Marque, S. Lacombe, *Appl. Catal., B* **2006**, *65*, 77–85. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.12.01
- [7] C. Cantau, S. Larribau, T. Pigot, M. Simon, M. T. Maurette, S. Lacombe, *Catal. Today* **2007**, *122*, 27–38. DOI: 10.1016/j.cattod.2007.01.038
- [8] D. Bartusik, D. Aebisher, B. Ghafari, A. M. Lyons, A. Greer, *Langmuir* **2012**, *28*, 3053–3060. DOI: 10.1021/la204583v
- [9] L. Plíštil, P. Henke, P. Kubát, J. Mosinger, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2014**, *13*, 1321–1329. DOI: 10.1039/C4PP00157E
- [10] P. Henke, H. Kozak, A. Artemenko, P. Kubát, J. Forstová, J. Mosinger, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 13007–13014. DOI: 10.1021/am502917w
- [11] P. R. Ogilby, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2010**, *9*, 1543–1560. DOI: 10.1039/C0PP00213E
- [12] D. Bartusik, D. Aebisher, A. Ghogare, G. Ghosh, I. Abramova, T. Hasan et al., *Photochem. Photobiol.* **2013**, *89*, 936–941. DOI: 10.1111/php.12072

- [13] T. Daimon, T. Hirakawa, M. Kitazawa, J. Suetake, Y. Nosaka, *Appl. Catal., A* **2008**, *340*, 169–175. DOI: 10.1016/j.apcata.2008.02.012
- [14] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 515–582. DOI: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001
- [15] M. Lim, Y. Zhou, L. Wang, V. Rudolph, G. Q. Lu, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2009**, *4*, 387–402. DOI: 10.1002/apj.321
- [16] X. Lang, X. Chen, J. Zhao, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *43*, 473–486. DOI: 10.1039/C3CS60188A
- [17] P. Chin, L. P. Yang, D. F. Ollis, *J. Catal.* **2006**, *237*, 29–37. DOI: 10.1016/j.jcat.2005.10.013
- [18] J. Lasek, Y.-H. Yu, J. C. S. Wu, *J. Photochem. Photobiol., C* **2013**, *14*, 29–52. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.08.002
- [19] J. Ângelo, L. Andrade, L. M. Madeira, A. Mendes, *J. Environ. Manage.* **2013**, *129*, 522–539. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.08.006
- [20] S. Laufs, G. Burgeth, W. Duttlinger, R. Kurtenbach, M. Maban, C. Thomas, P. Wiesen, J. Kleffmann, *Atmos. Environ.* **2010**, *44*, 2341–2349. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2010.03.038
- [21] S. Banerjee, S. C. Pillai, P. Falaras, K. E. O'Shea, J. A. Byrne, D. D. Dionysiou, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2543–2554. DOI: 10.1021/jz501030x
- [22] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. Dunlop, J. Hamilton, J. Byrne, K. O'Shea, M. Entezari, D. Dionysiou, *Appl. Catal., B* **2012**, *125*, 331–349. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.05.036
- [23] J. Wahlen, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, P. L. Alsters, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 152–164. DOI: 10.1002/adsc.200303224
- [24] M. C. DeRosa, R. J. Crutchley, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233*, 351–371. DOI: 10.1016/S0010-8545(02)00034-6
- [25] C. Schweitzer, R. Schmidt, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1685–1758. DOI: 10.1021/cr010371d
- [26] H. Tresp, M. U. Hammer, J. Winter, K.-D. Weltmann, S. Reuter, *J. Phys. Appl. Phys.* **2013**, *46*, 435401. DOI: 10.1088/0022-3727/46/43/435401
- [27] A. Carretero-Genevri, C. Boissiere, L. Nicole, D. Grosso, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10761–10764. DOI: 10.1021/ja303170h
- [28] W.-K. Jo, R. J. Tayade, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 2073–2084. DOI: 10.1021/ie404176g
- [29] M. Lewandowski, D. F. Ollis, in *Molecular and Supramolecular Photochemistry, Semicond. Photochem. Photophysics* (Eds: V. Ramamurthy, K. S. Schanze), Marcel Dekker, New York **2003**, Vol. 10, 249–282.
- [30] L. A. Dibble, G. B. Raupp, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 492–495. DOI: 10.1021/es00027a006
- [31] C. McCullagh, N. Skillen, M. Adams, P. K. J. Robertson, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2011**, *86*, 1002–1017. DOI: 10.1002/jctb.2650
- [32] J. Taranto, D. Frochot, P. Pichat, *Sep. Purif. Technol.* **2009**, *67*, 187–193. DOI: 10.1016/j.seppur.2009.03.017
- [33] B. Kartheuser, N. Costarramone, T. Pigot, S. Lacombe, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2012**, *19*, 3763–3771. DOI: 10.1007/s11356-012-0797-0
- [34] J. Auvinen, L. Wirtanen, *Atmos. Environ.* **2008**, *42*, 4101–4112. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2008.01.031
- [35] J. Gunschera, J. R. Andersen, N. Schulz, T. Salthammer, *Chemosphere* **2009**, *75*, 476–482. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.12.055
- [36] M. Smits, C. K. Chan, T. Tytgat, B. Craeye, N. Costarramone, S. Lacombe, S. Lenaerts, *Chem. Eng. J.* **2013**, *222*, 411–418. DOI: 10.1016/j.cej.2013.02.089
- [37] H. Destailats, M. Sleiman, D. P. Sullivan, C. Jacquiod, J. Sablayrolles, L. Molins, *Appl. Catal., B* **2012**, *128*, 159–170. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.03.014
- [38] V. Puddu, H. Choi, D. D. Dionysiou, G. L. Puma, *Appl. Catal., B* **2010**, *94*, 211–218. DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.08.003
- [39] S. W. Verbruggen, S. Ribbens, T. Tytgat, B. Hauchecorne, M. Smits, V. Meynen, P. Cool, S. Lenaerts, *Chem. Eng. J.* **2011**, *174*, 318–325. DOI: 10.1016/j.cej.2011.09.038
- [40] B. Boulinguez, A. Bouzaza, S. Merabet, D. Wolbert, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2008**, *200*, 254–261. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.08.005
- [41] A. Maudhuit, C. Raillard, V. Héquet, L. Le Coq, J. Sablayrolles, L. Molins, *Chem. Eng. J.* **2011**, *170*, 464–470. DOI: 10.1016/j.cej.2011.02.040
- [42] S. B. Riffat, X. Zhao, *Build. Environ.* **2007**, *42*, 3241–3252. DOI: 10.1016/j.buildenv.2006.07.038
- [43] M. Le Behec, N. Kinadjian, D. Ollis, R. Backov, S. Lacombe, *Appl. Catal., B* **2015**, *179*, 78–87. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.05.015
- [44] S. Hajiesmaili, S. Josset, D. Begin, C. Pham-Huu, N. Keller, V. Keller, *Appl. Catal., A* **2010**, *382*, 122–130. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.04.044
- [45] N. Doss, P. Bernhardt, T. Romero, R. Masson, V. Keller, N. Keller, *Appl. Catal., B* **2014**, *154–155*, 301–308. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.02.036
- [46] T. Ochiai, A. Fujishima, *J. Photochem. Photobiol., C* **2012**, *13*, 247–262. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2012.07.001
- [47] M. L. Sauer, D. F. Ollis, *J. Catal.* **1994**, *149*, 81–91. DOI: 10.1006/jcat.1994.1274
- [48] P. Avila, A. Bahamonde, J. Blanco, B. Sánchez, A. I. Cardona, M. Romero, *Appl. Catal., B* **1998**, *17*, 75–88. DOI: 10.1016/S0926-3373(97)00104-5
- [49] T.-V. Nguyen, J. C. S. Wu, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 864–872. DOI: 10.1016/j.solmat.2008.02.010
- [50] P.-A. Bourgeois, E. Puzenat, L. Peruchon, F. Simonet, D. Chevalier, E. Deflin, C. Brochier, C. Guillard, *Appl. Catal., B* **2012**, *128*, 171–178. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.03.033
- [51] C. Minero, A. Bedini, M. Minella, *Int. J. Chem. React. Eng.* **2013**, *11*, 717–732. DOI: 10.1515/ijcre-2012-0045
- [52] A. Mills, C. Hill, P. K. J. Robertson, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **2012**, *237*, 7–23. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2012.02.024
- [53] S. Ifang, M. Gallus, S. Liedtke, R. Kurtenbach, P. Wiesen, J. Kleffmann, *Atmos. Environ.* **2014**, *91*, 154–161. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2014.04.001
- [54] R. Dillert, J. Stötzner, A. Engel, D. W. Bahnemann, *J. Hazard. Mater.* **2012**, *211–212*, 240–246. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.041
- [55] A. Camoirano, S. de Flora, T. A. Dahl, *Environ. Mol. Mutagen.* **1993**, *21*, 219–228. DOI: 10.1002/em.2850210304
- [56] A. G. Griesbeck, A. Bartoschek, *Chem. Commun.* **2002**, 1594–1595.
- [57] A. G. Griesbeck, T. T. El-Idreesy, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, *4*, 205–209. DOI: 10.1039/b416159a
- [58] E. Arzoumanian, F. Ronzani, A. Trivella, E. Oliveros, M. Sarkha, C. Richard, S. Blanc, T. Pigot, S. Lacombe, *ACS Appl.*

- Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 275–288. DOI: 10.1021/am404175y
- [59] V. Latour, T. Pigot, P. Mocho, S. Blanc, S. Lacombe, *Catal. Today* **2005**, *101*, 359–367. DOI: 10.1016/j.cattod.2005.03.023
- [60] S. Lacombe, J.-P. Soumillon, A. El Kadib, T. Pigot, S. Blanc, R. Brown, E. Oliveros, C. Cantau, P. Saint-Cricq, *Langmuir* **2009**, *25*, 11168–11179. DOI: 10.1021/la901504q
- [61] P. Saint-Cricq, T. Pigot, L. Nicole, C. Sanchez, S. Lacombe, *Chem. Commun.* **2009**, 5281. DOI: 10.1039/b911742c
- [62] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63*, 515–582. DOI: 10.1016/j.surfrep.2008.10.001
- [63] B. Ohtani, *J. Photochem. Photobiol., C* **2010**, *11*, 157–178. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001
- [64] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32*, 33–177. DOI: 10.1016/j.progsolidstchem.2004.08.001
- [65] M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rep.* **2011**, *66*, 185–297. DOI: 10.1016/j.surfrep.2011.01.001.
- [66] R. Masson, V. Keller, N. Keller, *Appl. Catal., B* **2015**, *170–171*, 301–311. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.01.030
- [67] M. I. Mejia, J. M. Marin, G. Restrepo, L. A. Rios, C. Pulgarin, J. Kiwi, *Appl. Catal., B* **2010**, *94*, 166–172. DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.11.005
- [68] S. Singh, H. Mahalingam, P. K. Singh, *Appl. Catal., A* **2013**, *462–463*, 178–195. DOI: 10.1016/j.apcata.2013.04.039
- [69] T. Ochiai, T. Hoshi, H. Slimen, K. Nakata, T. Murakami, H. Tatejima, Y. Koide, A. Houas, T. Horie, Y. Morito, A. Fujishima, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1324–1327. DOI: 10.1039/C1CY00185J
- [70] M. P. Paschoalino, J. Kiwi, W. F. Jardim, *Appl. Catal., B* **2006**, *68*, 68–73. DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.08.001
- [71] M. Le Behec, N. Costarramone, T. Fouillet, P. Charles, T. Pigot, D. Bégué, S. Lacombe, *Appl. Catal., B* **2015**, *178*, 192–200. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.09.022
- [72] A. H. Aïssa, E. Puzenat, A. Plassais, J.-M. Herrmann, C. Haehnel, C. Guillard, *Appl. Catal., B* **2011**, *107*, 1–8. DOI: 10.1016/j.apcatb.2011.06.012
- [73] D. Ollis, *Appl. Catal., B* **2010**, *99*, 478–484. DOI: 10.1016/j.apcatb.2010.06.029
- [74] R. Zhang, A. A. Elzatahry, S. S. Al-Deyab, D. Zhao, *Nano Today* **2012**, *7*, 344–366. DOI: 10.1016/j.nantod.2012.06.012
- [75] V. Kalousek, J. Tschirch, D. Bahnemann, J. Rathouský, *Superlattices Microstruct.* **2008**, *44*, 506–513. DOI: 10.1016/j.spmi.2007.12.004
- [76] X. Wang, J. C. Yu, C. Ho, Y. Hou, X. Fu, *Langmuir* **2005**, *21*, 2552–2559. DOI: 10.1021/la047979c
- [77] A. K. Sinha, S. Seelan, M. Okumura, T. Akita, S. Tsubota, M. Haruta, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3956–3965. DOI: 10.1021/jp0465229
- [78] N. Kinadjian, M. Le Behec, T. Pigot, F. Dufour, O. Durupthy, A. Bentaleb, E. Prouzet, S. Lacombe, R. Backov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *32*, 5350–5359. DOI: 10.1002/ejic.201200731
- [79] N. Kinadjian, M. Le Behec, C. Henrist, E. Prouzet, S. Lacombe, R. Backov, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 11211–11218. DOI: 10.1021/am501344e
- [80] F. Ronzani, P. Saint-Cricq, E. Arzoumanian, T. Pigot, S. Blanc, M. Oelgemöller, E. Oliveros, C. Richard, S. Lacombe, *Photochem. Photobiol.* **2014**, *90*, 358–368. DOI: 10.1111/php.12166
- [81] C. Cantau, T. Pigot, N. Manoj, E. Oliveros, S. Lacombe, *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 2344–2353. DOI: 10.1002/cphc.200700482
- [82] *Photocatalysis – Irradiation Conditions for Testing Photocatalytic Properties of Semiconducting Materials and the Measurement of these Conditions*, CEN TC386, Technical specification **2014**.

II. Films photocatalytiques pour la fumigation

La fumigation des sols est une technique agricole qui consiste à détruire les « parasites » (nématodes, bactéries et moisissures) mais également les « mauvaises herbes » qui affectent les rendements des cultures. Plusieurs autres méthodes permettent de limiter l'infestation des sols, comme la rotation des cultures, la co-culture d'espèces végétales, les variations de température (naturelles ou artificielles) ou le paillage des sols. Cependant, avec le développement de l'agriculture moderne et intensive, la monoculture et l'absence de rotation des cultures ont fait émerger des infestations massives pour lesquelles de nouvelles méthodes de traitement ont été développées. Ainsi, la fumigation des sols a été initiée en 1869 lors de l'infestation des vignes par le



Source : www.arkema.fr

puceron ravageur *Phylloxera vitifoliae* qui a sinistré l'économie viticole européenne. Le sulfure de carbone (CS_2), un agent biocide à large spectre, a alors été utilisé pour la première fois pour éradiquer cet insecte. Cependant, du fait de sa forte toxicité, de sa grande inflammabilité et des concentrations élevées nécessaires au traitement, ce produit a rapidement été interdit dans de nombreux pays. D'autres composés biocides tels que le bromure de méthyle, la chloropicrine ou le méthylisothiocyanate ont progressivement été utilisés. Cependant leur toxicité respective et leurs effets délétères sur l'environnement ont également contraint la plupart des pays à restreindre leur utilisation. Ainsi de nouveaux produits sont actuellement développés et mis sur le marché comme le diméthyle disulfure (DMDS) pour lequel la société Arkema a demandé l'autorisation d'utilisation en France. Ce produit, naturellement retrouvé dans l'environnement, présente un large spectre d'action notamment vis-à-vis des nématodes.

La fumigation est une technique de préparation des sols agricoles qui a lieu avant la plantation. Le fumigant est généralement administré par goutte à goutte ou injecté directement dans les sols préalablement travaillés en buttes (**Figure 11 A**). L'efficacité de ce procédé de traitement complexe est régi par de nombreux paramètres tels que la composition du sol et sa texture, la température du sol, le taux de matière organique mais également par des paramètres intrinsèques au fumigant tels que sa volatilité, sa stabilité ou sa dégradation par le biotope du sol. Pour obtenir un traitement efficace du sol, il convient d'administrer une concentration optimale de fumigant pendant une durée optimale.

Le DMDS ($\text{C}_2\text{H}_6\text{S}_2$) est un composé liquide de couleur jaune pâle, très volatil (pression de vapeur : 3,8 kPa à 25 °C), soluble dans l'eau et dégageant une très forte odeur d'ail et de choux. Les études de toxicité du DMDS chez l'homme sont insuffisantes pour être exploitées, cependant, les données expérimentales disponibles chez le rat montrent que le mécanisme d'action toxique aiguë du DMDS est de deux types : un effet systémique sur le système nerveux central et un effet local sur l'épithélium nasal. Son application en plein champ a pour conséquence une évaporation rapide qui expose à la fois les agriculteurs et les riverains à des émanations désagréables et toxiques. De plus, cette évaporation progressive du fumigant nécessite d'appliquer une concentration plus importante pour compenser cette perte et maintenir la dose utile pendant toute la période de traitement. Pour limiter cette dispersion environnementale économiquement et écologiquement défavorable, l'entreprise Arkema a ainsi développé des films agricoles étanches qui sont appliqués sur les sols, juste après l'étape de fumigation (**Figure 11 B**).



Figure 11 : Méthodes de fumigation. **A** : préparation des sols en buttes. **B** : utilisation de films polymères agricoles pendant la fumigation d'une parcelle agricole. Copyright source 2015 Leicesters NZ Ltd.

L'utilisation de films polymères est très répandue en agriculture, notamment pour le paillage ou le forçage des cultures. En effet, appliquer un film opaque prive les espèces végétales de la lumière nécessaire à la photosynthèse et donc à leur développement : c'est le paillage. La plante à cultiver est ensuite mise en place en perçant le film. Elle seule recevant le rayonnement solaire, sa croissance est favorisée par rapports aux espèces adventices. La seconde utilisation des films polymères consiste à moduler la température du sol en appliquant un film noir, un film transparent ou un film blanc qui vont ajuster l'absorption et le réfléchissement des rayonnements infrarouges solaires : c'est le forçage qui permet d'adapter la croissance de certaines plantes comme le muguet afin qu'ils arrivent à maturité à la date souhaitée. Généralement, ces films polymères sont composés de polyéthylène (Low Density Polyethylene LDPE) dont la porosité à de nombreuses molécules est bien connue. C'est pourquoi des films étanches (VIF Virtually Impermeable Films et TIF Totally Impermeable Films), composés de plusieurs couches dont une couche de polyamide ou d'éthylène alcool vinylique (EvOH), étanche au DMDS ont été mis au point pour la fumigation. Ces films barrières appliqués sur le sol après injection du fumigant vont cloisonner celui-ci au plus près du sol, ce qui permet de limiter les doses, mais également d'étendre les surfaces en se rapprochant des zones riveraines.

Notre contribution dans ce projet de collaboration de recherche a été d'ajouter à ces films barrière une nouvelle fonctionnalité : la capacité à oxyder progressivement le DMDS pour qu'au terme du traitement, le perçage des films ou l'étape de retrait des films n'expose pas les agriculteurs à des vapeurs résiduelles de DMDS. Nous avons donc étudié plusieurs compositions de films pour déterminer la dose idéale de TiO_2 permettant non seulement de séquestrer le DMDS près du sol, de maintenir la dose utile pendant les 5 semaines de traitement mais aussi de détruire progressivement la fraction gazeuse de DMDS.

Plusieurs films partageant la même architecture ont ainsi été mis au point (**Figure 12**). Constitués de 3 ou 4 couches, ils possèdent tous une couche (1) de structuration en polyéthylène (PE) transparente aux UV sur leur face supérieure puis une couche étanche de polyamide ou EvOH (2) également transparente aux UV et enfin une couche photoactive de PE dans laquelle des nanoparticules de dioxyde de titane sont dispersées (3). Une dernière couche (4) de PE contenant éventuellement des pigments blancs (TiO_2 pigmentaire) ou des pigments noirs (noir de carbone) peut être ajoutée sur la face exposée au sol. Cette dernière couche de structuration participe à la tenue du film et permet éventuellement de maintenir ces films photoactifs après l'étape de fumigation pour le forçage des cultures. Elle doit cependant être parfaitement perméable au DMDS pour que celui-ci diffuse librement jusqu'à la couche photocatalytique. Placée contre le sol, cette couche colorée ne perturbe pas l'accessibilité à la lumière de la couche photocatalytique. Des caractérisations par microscopie à contraste de phase et par microscopie électronique à transmission, réalisées par notre partenaire, confirment la structuration des films selon le cahier des charges. Enfin, une analyse par microscopie électronique à balayage (SEM) avec analyse X des différentes couches a permis de confirmer la présence de titane dans les couches photocatalytiques et les couches contenant du TiO_2 pigmentaire.

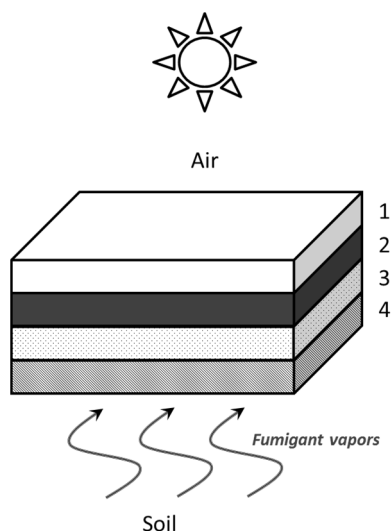


Figure 12: Architecture des films barrière photocatalytiques. 1: couche de structuration PE. 2: couche étanche polyamide ou EvOH. 3: couche photoactive PE+TiO₂. 4: couche de structuration PE éventuellement colorée.

Pendant les 5 années de cette collaboration de recherche nous avons comparé les efficacités photocatalytiques de plusieurs générations de films barrières vis-à-vis du DMDS mais également vis-à-vis de l'acétone, utilisée ici comme molécule modèle de la pollution atmosphérique, facile à minéraliser par photocatalyse. Nous avons développé un montage statique étanche au DMDS permettant de reproduire des conditions d'humidité saturante et d'exposition UVA proches de celles sur le terrain. Pour cela nous avons adapté des sources lumineuses et caractérisé les irradiations reçues par les films pour qu'elles soient le plus proches possibles d'une exposition solaire. Nous avons mesuré en continu la décroissance du polluant et la formation de CO₂ apporté par la minéralisation de l'acétone ou du DMDS. La minéralisation du DMDS étant incomplète dans ces conditions, nous avons également caractérisé les sous-produits d'oxydation volatils par adsorption sur cartouche de pré-concentration puis analysés en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. Les sous-produits non volatils déposés à la surface des films sont également analysés par chromatographie ionique.

Grâce à ces mesures nous avons pu orienter le développement des films et aboutir à la mise sur le marché d'un matériau répondant parfaitement aux objectifs fixés, c'est-à-dire : disposer d'un film étanche au DMDS pour maintenir ce produit au contact des sols à traiter et ayant une action continue pour qu'au terme du traitement, il ne reste plus de fumigant en phase gazeuse. Un des films de dernière génération a été testé en conditions plein-champ pour la fumigation au DMDS et les résultats observés en conditions réelles ont confirmé ceux obtenus par notre laboratoire.

Nous avons notamment montré par l'analyse de la transmission de la lumière que le paramètre clé pour adapter la vitesse de dégradation du DMDS est la densité surfacique en TiO₂ (g cm⁻²). Il est ainsi possible en ajustant le pourcentage massique en TiO₂ et l'épaisseur de la couche photoactive, de moduler la densité surfacique et donc la vitesse de dégradation du fumigant. En effet, l'objectif n'était pas de détruire le plus rapidement possible le DMDS mais de programmer le moment où il n'y a plus de risque d'exposition aux vapeurs résiduelles. C'est notamment grâce à ce paramètre que nous déterminons actuellement la composition idéale pour une utilisation des films photocatalytiques sous serres agricoles, où l'irradiance solaire est fortement modifiée par les matériaux constituant des serres. D'autres paramètres tels que la nature, la cristallinité et la surface spécifique des particules de titane sont actuellement en cours d'étude.



Photocatalytic films for soil fumigation: Control of dimethyl disulfide concentration after fumigation



M. Le Behec^a, N. Costarramone^a, T. Fouillet^b, P. Charles^b, T. Pigot^a,
D. Bégué^a, S. Lacombe^{a,*}

^a IPREM UMR CNRS 5254 Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 avenue du Président Angot, 64053 Pau Cedex 09, France

^b ARKEMA France Groupement de Recherches de Lacq, Service Thiochimie et Chimie Fine – TCF, RD 817 BP 34, 64170 Lacq, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 16 June 2014

Received in revised form 7 September 2014

Accepted 8 September 2014

Available online 16 September 2014

Keywords:

Dimethyldisulfide

Photocatalysis

Virtually impermeable film

Fumigation

Titanium dioxide

ABSTRACT

The photocatalytic oxidation of dimethyl disulfide (DMDS), a large spectrum and efficient fumigant, was studied with newly developed industrial Virtually Impermeable Films including a photocatalytic function. The aim was to define the optimal film composition to decrease DMDS concentration in the air space between the soil and the film at the end of the treatment while keeping an optimal DMDS concentration during the fumigation treatment. From the comparison between various films with different composition (polyethylene (PE) and polyamide (PA) layers together with a photocatalytic layer), number of layers, thickness and TiO₂ concentration, it was concluded that for all the samples the light absorption was linearly correlated to TiO₂ surface density. The optimal TiO₂ content for efficient (98%) light absorption was determined.

A first screening of the films was first carried out on the photocatalytic oxidation of acetone. Different diffusion rates of acetone and DMDS inside the PE matrix were deduced from the comparison of the results with the colored black and white films. Complete mineralization of acetone and less extensive mineralization of DMDS (due to formation of methanesulfonate together with sulfates) was observed with most of the studied films. Colored black and white films with suitable design were also efficient for DMDS degradation, but not for acetone mineralization.

Since it is known that DMDS and its oxidation products are beneficial for plant growth, it was concluded that colored or uncolored gastight photocatalytic films could be successfully used for wide field fumigation with DMDS by optimizing its degradation rate in the air space for maximum nematicide, fungicide and herbicide efficiency, with decreased buffer zones (area of no fumigation) and maximum safety for neighborhood and workers at the end of the treatment.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Soil fumigation is needed to control a broad range of soil borne disease such as nematodes, bacteria, fungi and weeds that affect production of many high-value crops (e.g. tomato, strawberry and pepper). The soil fumigation was initiated in 1869 with the use of carbon disulfide (CS₂) as the *Phylloxera vitifoliae* control product [1]. Afterwards, alternative volatile molecules like Methyl Bromide (MB), 1,2-dibromo-3-chloropropane (DBCP), ethylene dibromide (EDB), Chloropicrin (CP), 1,3-dichloropropene (1,3-D) and methylisocyanate (MITC) generator such as metam sodium were used. CS₂ is a broad range biocide but because of

its relatively high treatment rates and high toxicity, flammability and cost, its use is now forbidden in most countries. The discovery of DBCP and EDB in groundwater in California led to withdraw these later fumigants from the market in the 80s. In 1997, the Montreal Protocol called for phase out of MB because of its stratospheric ozone-depleting effect [2]. Several other products like CP or MITC have recently been labeled as “restricted use pesticides” due to their acute toxicity. This led to the emergence of alternative molecules such as dimethyl disulfide (DMDS) [3].

Generally fumigants are injected into the soil before planting by drip or shank injection. Soil fumigation is a complex dynamic process influenced by many factors such as soil type and texture, moisture, temperature, organic matter but also volatility, stability and bio degradation of the fumigants. The important issue to remove or strongly decrease the level of pests is to maintain an optimal concentration during an optimal time.

* Corresponding author. Tel.: +33 559 407 579.

E-mail address: sylvie.lacombe@univ-pau.fr (S. Lacombe).

The global trend in developed countries is to limit levels of fumigants to preserve the environment and workers, field's residents and consumers' health. One solution is to cover fields with gastight plastic films after fumigation [4–6]. This allows maintaining the same local concentration with less amount of fumigant by limiting its dissemination in the atmosphere. Current agriculture practice has used for a long time low-density polyethylene films (LDPE) that provide good moisture barrier for mulching and broadcasting. Standard transparent or colored polyethylene (PE) films are typically made of 2 or 3 layers of PE. Uncolored plastic agricultural films were primary used to increase the soil temperature and thus the crops' germination. Black films allowed early crop rising by combining two effects: heating the ground and limiting weeds rising. On the contrary, white films were used to reduce ground heating by reflecting the solar emission. However these films were generally permeable to organic vapor and so did not strongly reduce the global fumigant emission into the atmosphere [4].

To improve the tightness of the films to the fumigants, impermeable films (virtually impermeable films, VIF, and totally impermeable films, TIF) were developed by adding to several PE layers an intermediate impermeable one containing ethylene vinyl alcohol (EVOH) or polyamides (PA). Several studies were led in laboratory and in full fields with several PE films to monitor fumigants dispersal in air and soil. The efficiency of these films depended on their permeability against a given fumigant but also on the temperature, the soil moisture and the ground texture [7]. Nevertheless, impermeable films improved ground disinfection relative to LDPE. After the fumigation step, these VIF films could also be let on the ground and punched out to plant various crops and thus optimized the germination step. But cutting a tight film after fumigation could also expose workers to residual chemical vapors.

To address this drawback, a new generation of fumigation films were developed by combining photocatalysis and impermeable films [8]. Actually, photocatalysis has been known for a long time to oxidize many organic compounds in water or air by using a semi-conductor like TiO_2 under solar light [9,10]. Unlike photocatalysis in solution where TiO_2 nanoparticles are generally dispersed in water, for gas phase oxidation, the semi-conductor has to be immobilized. In this later case, the crucial points to achieve good photocatalytic efficiency are the contact between the pollutant and the photocatalyst and the proper irradiation of the catalyst particles. Polymeric materials present several advantages as TiO_2 support: they are easily shaped, UV-transparent and able to embed TiO_2 nanoparticles. Such materials were successfully tested for depollution [11–15] and for bactericidal properties in food packaging [16,17]. Besides their activity against pollutants, these materials also demonstrated self-oxidation and auto-degradation under UV as expected with an organic TiO_2 support [18].

In this work, we have tested VIF type photocatalytic films, developed by Arkema France, in order to suppress the emission of fumigants in the atmosphere at the end of the fumigation period. These uncolored and colored VIF films containing a photocatalytic layer were tested at the laboratory scale. For quick screening of the efficiency of the films, acetone mineralization in a 1.2m^3 closed chamber was chosen according to the normalized AFNOR standard XP B44-013 for air cleaning efficiency. Another set of tests with DMDS in a smaller closed chamber was then carried out without any optimization of mass transfer to better fit with the actual field conditions. Nano sized TiO_2 P25® (Evonik) was embedded into a PE layer at several concentrations and the influence of the film thickness and of the possible addition of a colored layer on the photocatalytic properties was investigated.

2. Materials and methods

2.1. Description of the films and characterization methods

Nine photocatalytic VIF films with 3, 4 or 5 layers were elaborated according to the previous patent [8]. A first UV-transparent PE layer (1 in Fig. 1) gave films their mechanical resistance. The second polyamide layer (PA, 2) was virtually impermeable to the fumigant, UV transparent and between 6 to $15\ \mu\text{m}$ thick. The third PE layer (3) contained the catalyst (TiO_2) allowing the diffusion of the fumigant. The mineral catalyst (P25® Evonik 70% anatase, 30% rutile) was integrated into the polymer matrix by diluting a previously prepared master batch, giving a better TiO_2 dispersion into the PE matrix. The optimal incorporation of photocatalyst in the polymer matrix was obtained with the master batch technic: a blend was prepared with at least one polymer and the mineral photocatalyst at a concentration between 10 and 50% of total mass and extruded with a single screw extruder, without any complementary additive. The photocatalytic layer was prepared by dilution of the master batch in the polyolefin matrix in order to obtain a final concentration of catalyst between 5 and 50% of total mass [8]. The good dispersion of photocatalyst was function of the profile of the screw, the final concentration of photocatalyst and the melt index of the polymer matrix. This method allowed well-dispersed photocatalytic layer preparation without any modification of the production line. The samples T3L/13/3MB1 and T3L/13/3MB2 were produced at different time with the same photocatalyst and the same method.

The final mass concentration of TiO_2 in this layer was between 1 and 4.5% and its thickness was between 15 and $50\ \mu\text{m}$. An optional layer (4), colored with white (pigmentary TiO_2) or black (carbon black) pigment, could be added at the bottom of the film. At this position, the absorption of light by the pigment layer did not prevent the UV activation of the catalyst in the upper layer (3). In the

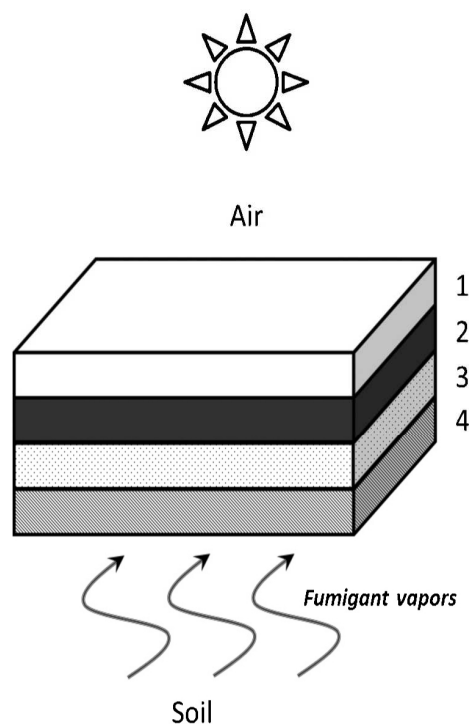


Fig. 1. Scheme of the VIF photocatalytic film architecture: 1, UV transparent PE layer; 2, polyamide impermeable layer; 3, PE layer with TiO_2 ; 4, optional colored PE layer.

Table 1

Film composition, thickness and TiO₂ surface density. In column 2: PE layer/polyamide layer (in bold characters)/PE TiO₂ layer (in underlined characters)/optional colored PE layer (in italic bold characters) (mass percent of TiO₂ in the photoactive layer). MB1 and MB2 for two different master batches.

Name	Detailed thickness/ μm and (% of TiO ₂ in mass)	Total thickness/TiO ₂ layer thickness (μm)	TiO ₂ surface density (g cm^{-2})
T3L/13/0	13/ 6 /13	32/13	0
T3L/13/1	13/ 6 /13 (1.0%)	32/13	1.21×10^{-5}
T3L/13/3MB1	13/ 6 / <u>13</u> (3.0%)	32/13 (MB1)	3.63×10^{-5}
T3L/13/3MB2	13/ 6 / <u>13</u> (3.0%)	32/13 (MB2)	3.63×10^{-5}
W4L/13/3	13/ 6 / <u>13</u> / <i>55</i> (3.0%)	37/13	3.63×10^{-5}
B5L/13/3	13/ 10 / <u>5</u> / <u>13</u> / <i>5</i> (3.0%)	46/13	3.63×10^{-5}
T3L/50/1.3	15/ 15 / <u>50</u> (1.3%)	80/50	6.05×10^{-5}
T3L/15/4.5	15/ 10 / <u>15</u> (4.5%)	40/15	6.28×10^{-5}
T3L/50/3.3	15/ 15 / <u>50</u> (3.3%)	80/50	1.53×10^{-4}

following, the films are named according to their color (T transparent, W white and B black), the number of layers (3–5L), the thickness of the photocatalytic layer (10.5–50 μm) and the mass percent of TiO₂ in the photoactive layer (1–4.5%). Some parameters of the films were studied such as the master batch nature (T3L/13/3MB1 and T3L/13/3MB2) and assembly processes of the films (T3L/15/4.5 and T3L/10.5/3).

To compare the films, we calculated their TiO₂ surface density: given the PE density (0.93 g cm^{-3}) and the thickness of the PE TiO₂ layer, the mass of PE per cm^2 may be determined and according to the weight percent TiO₂ in this layer, the TiO₂ mass per cm^2 was deduced assuming that the low amount of TiO₂ did not modify the PE density. In the following (Table 1), the detailed films composition is represented by 3 or 4 successive numbers corresponding successively to the thickness of: PE layer (1 in Fig. 1), polyamide layer (2) in bold characters, PE TiO₂ layer (3) in underlined characters and the optional italic bold PE layer (4) in colored characters. Only white colored W4L/13/3 (PE/PA/PE/TiO₂/white colored PE) and black B5L/13/3 (PE/PA/PE/PE TiO₂/black colored PE) colored films contained additional PE layers below the photocatalytic layer. White colored PE included white pigmentary TiO₂ (PB 8000, Schulman) and the black one included carbon black (Polyblack 1420, Schulman).

Scanning electron microscopy images were recorded with a Scanning Electron Microscope (SEM) ZEISS Leo type 1530 model VP (FEG, resolution 1 nm at 20 kV and 3 nm at 3 kV) in the high vacuum mode at a tension of 1.3 or 10 kV with the secondary electron detector. X analysis was carried out with an X-rays analyzer OXFORD type "Energy 200" (resolution 138 eV) at a tension of 10 kV. Transmission electronic microscopy (TEM) was carried out with a Philips CM200 microscope, 200 kV, filament LaB6, resolution 0.25 nm. The UV transmission spectra of the films were recorded with a Perkin-Elmer 860 double beam spectrophotometer equipped with a 15 cm diameter-integrating sphere bearing the sample holder in the vertical position. They were recorded at room temperature in step of 1 nm in the range of 250–600 nm with a bandwidth of 2 nm. The instrument was calibrated with a certified Spectralon white standard (Labsphere, North Sutton, USA).

XPS measurements on the irradiated films were performed on a Thermo K-alpha spectrometer with a hemispherical analyzer and a microfocussed (analysis area *ca.* 400 mm^2) monochromatized radiation (AlK α , 1486.6 eV) operating at 72 W under a residual pressure of 10^{-9} mbar. The pass energy was set to 20 eV. Charge effects were compensated by the use of a dual beam charge neutralization system (low energy electrons and Ar⁺ ions). All the neutralizer parameters remained constant during analysis and allow ones to find a 285.0 eV C1s binding energy for adventitious carbon. Spectra were mathematically fitted with Casa XPS software using a least squares algorithm and a nonlinear baseline. The fitting peaks of the

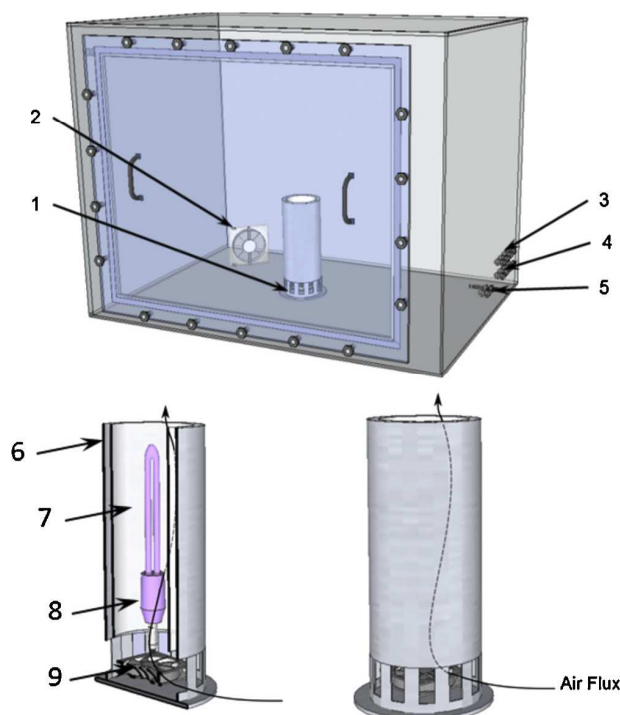


Fig. 2. (A) 1.17 m³ closed chamber used for the photocatalytic tests with acetone. (B) Photocatalytic device with the film. 1: photocatalytic device; 2: homogenization fan; 3: on line GC analysis; 4: syrac pumping system; 5: T & %HR sensor; 6: external sheath; 7: film; 8: UV light; 9: fan (pictures of the devices in ESI, Fig. S2).

experimental curves were defined by a combination of Gaussian (70%) and Lorentzian (30%) distribution.

2.2. Photocatalytic tests

Photocatalytic tests with acetone (50 ppmV, normal conditions) as a model volatile organic compound (VOC) were carried out in a 1.17 m³ closed chamber (Fig. 2) as described by Kartheuser et al. [19] and developed for the AFNOR standard XP B44-013. The control of the chamber tightness without any photocatalytic system showed that less than 8% of variation of COV concentration was observed within 8 h. A sheet of film (30 cm \times 20 cm) was placed in a photocatalytic device at 2 cm distance around a UV lamp (Sylvania 20WBL368 UVA delivering 10 mW cm^{-2} of total light and 6.6 mW cm^{-2} of UVA). A $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ fan was placed in the bottom of this device to force the contact of the pollutant with the film. The chamber was first flushed with dried air without CO₂ and then with humid air without CO₂ to obtain $50 \pm 5\%$ of relative humidity (RH) at 22 °C. The chamber was equipped with an air homogenization system (external fan) with a maximum flow $120 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Temperature and humidity were recorded during all the experiment. Known amount of acetone (50 ppmV) was injected through a septum. VOC and CO₂ concentrations were determined by automatic sampling with a GC-FID, GC-PID and GC-methanizer-FID during 24 h of test.

Photocatalytic tests with dimethyl disulfide (DMDS) were carried out in a smaller tight box (144L) equipped with two homogenization fans and an upper pyrex window (Fig. 3). A 20 cm \times 20 cm sheet of films was fixed 5 cm from the pyrex window. Four UV lamps (Philips TLD15W05) delivering 4 mW cm^{-2} UVA at the film position were placed over the glass window. The box was first flushed with clean air (without CO₂) saturated with water (70% at 20 °C). 100 ppmV of DMDS (normal conditions) were injected through a septum. DMDS and CO₂ concentrations were

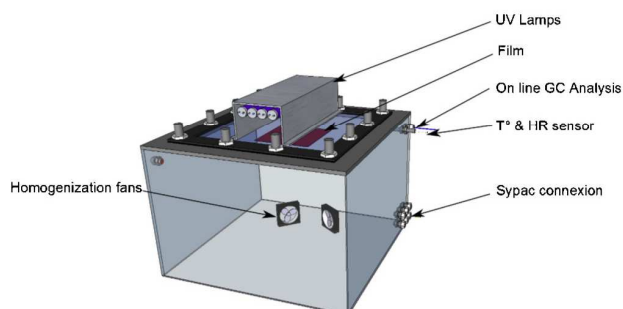


Fig. 3. 144 L tight box used for photocatalytic tests against DMDS with two homogenization fans and an upper Pyrex window on which the lamps were placed and below which the film was hold (pictures of the device in ESI, Fig. S3).

recorded by automatic sampling with a GC-TCO (Varian CP4900). The by-products could be analyzed by ATD-GC-MS after an adsorption step on Air Toxic cartridges (PerkinElmer) with a Sypac pumping system (Tera Environnement). A previous validation step of the setup showed that less than 5% of DMDS was lost in 24 h without any film. The experimental procedure started with a first step without DMDS to control any VOC and CO₂ released by the film under UV exposure during 60 h. This gave the rate of CO₂ and by-products emitted by auto-oxidation of the photocatalytic film. The second step with 100 ppmV DMDS was carried out for 60 h.

Light sources irradiance was measured with a calibrated spectroradiometer AVASPEC 2048 L. The 3.9 mm diameter sensor was placed at the exact position of the film (irradiance of both used lamps in ESI, Fig. S1). The measured irradiance in the DMDS experiment (small chamber) was of the same order of magnitude as the solar exposure (5.4 mW cm⁻² in July in Paris [20]).

In both cases, after sampling with "Air toxic" cartridge (PerkinElmer), the adsorbed VOC were desorbed at 320 °C with a PerkinElmer Turbo matrix 650 Thermal Desorber. VOC were then injected to the PerkinElmer Clarus 680 Gas Chromatograph and separated. The VOC were characterized with a Clarus 600 Mass Spectrometer.

The sulfates and methane sulfonates adsorbed on the films were analyzed by ionic chromatography after washing the sheets of films with known volumes of water. After a 100-fold dilution in deionized water, the samples were analyzed by ionic chromatography (ICS3000 Dionex) with a pre-column AG 15, a column As 15 (Dionex) and NaOH as mobile phase.

3. Results

3.1. Films characterization

Cross sections of the films were observed by SEM pictures, which showed well defined layers whose thickness were in good agreement with specifications. The X analysis showed titania peaks only in the photocatalytic layer ((3) in Fig. 1) for all the three-layered samples and in the photocatalytic layer (3) and colored layer (4) for the white four-layered sample W4L/13/3 shown in Fig. 4A. Actually in this later case, the white pigment is pigmentary TiO₂ (masterbatch PB white 8000 from Schulman). In all the other layers, only carbone and oxygen peaks were observed, meaning that TiO₂ was well mixed with the PE matrix and did not diffuse in the other layers. TEM microscopy revealed agregates (about 100 nm) of small nanoparticles (20 nm) of TiO₂. In the pigmentary layer (4) of the white sample (W4L/13/3) only larger TiO₂ particle (200 nm) were observed, while in the pigmentary layer (4) of the black sample (B5L/13/3) only carbon and oxygen were detected. It may be concluded than the master batch preparation led to homogenous dispersion of TiO₂ nanoparticles in the photoactive layer.

The total transmission UV spectra of the films were recorded with an integrating sphere in order to take into account light scattering by the films (Fig. 5). First, the VIF film T3L/13/0 without TiO₂ is totally transparent up to 300 nm in agreement with the absorption spectra of PE and polyamide. As soon as TiO₂ is incorporated in the PE layer, an absorption band in the range of 300–400 nm is clearly observed. As expected, the black film B5L/13/3 is not transparent at all and absorb all the light between 250 and 600 nm. The absorption band of the white film W4L/13/3 is clearly shifted to 400 nm (due to a supplementary pigmentary TiO₂ layer) and its

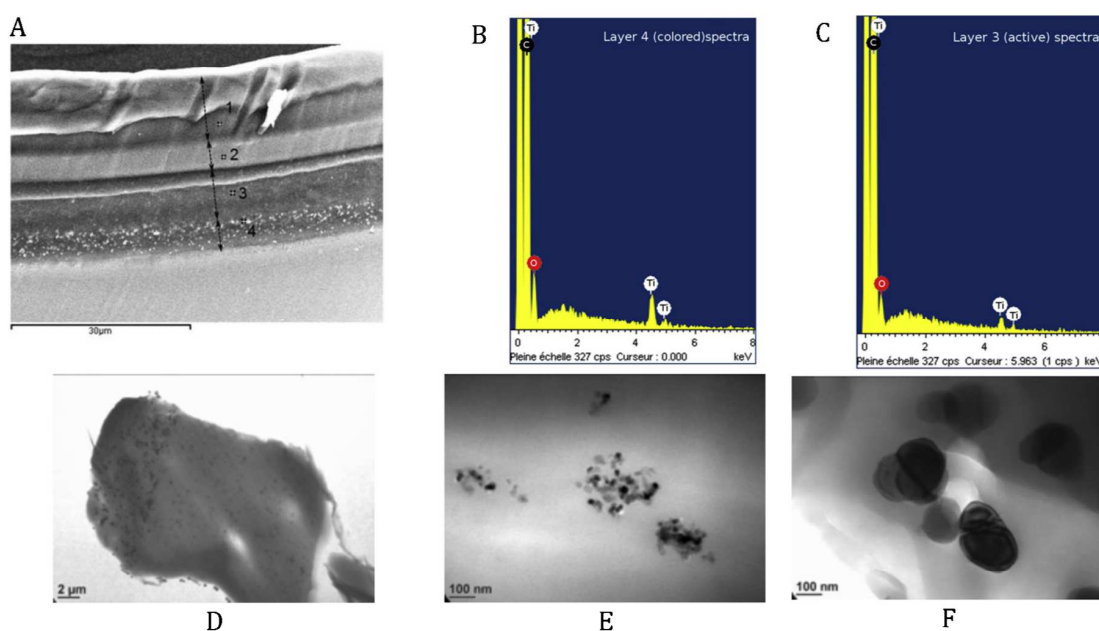


Fig. 4. Characterization of the film W4L/13/3 (A) by scanning electronic microscopy, (B) by X-ray analysis of layers (4) and (C) (3); (D) by transmission electronic microscopy; (E) zoom of particles in layer (3) with nanosized TiO₂ and (F) of layer (4) with pigmentary TiO₂.

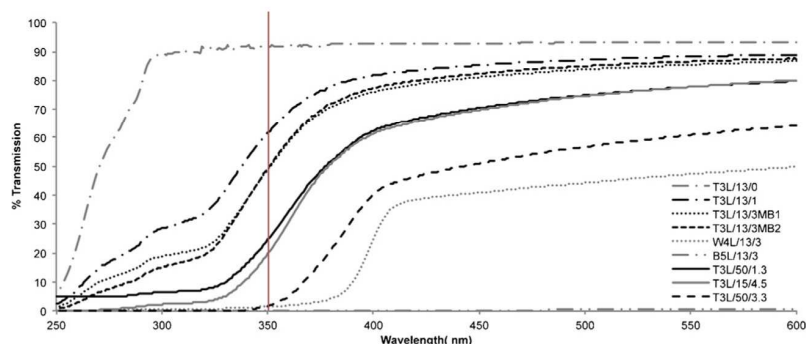


Fig. 5. Transmission spectra of the films.

total transmission is in the range 40–50% between 400 and 600 nm. This decreased transmission stems from increased light scattering of this sample relative to the other ones in the integrating sphere. In Fig. 6, the intensity of the absorption band of the transparent films at 350 nm is satisfactorily correlated with the previously described TiO_2 surface density. It may be concluded that for a TiO_2 surface density of $1.5 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-2}$ the absorbance is 1.8, meaning first, that the transmission will be about 1% and second, that under these conditions all the light will be absorbed on the whole thickness of the film. Accordingly, further increase of TiO_2 content could not be detected in the UV spectra and would not be worth due to the saturation of light absorption.

3.2. Photocatalytic results

A first screening of the films was made by studying acetone mineralization in the large volume closed chamber. For each film, a first irradiation without added acetone in air without CO_2 at 50% RH was first carried out to monitor the decomposition of the film induced by the presence of TiO_2 in the PE layer (Fig. 7B, open squares). As expected [18], a significant CO_2 evolution was observed and CO_2 concentration increased linearly with time indicating an apparent zero order kinetic whose constant k_{CO_2} could be determined ($k_{\text{CO}_2} = 0.212 \text{ ppm Vmin}^{-1}$). After 24 h irradiation, the chamber was flushed with new synthetic air without CO_2 and relative humidity was adjusted to 50%. During the second experiment 50 ppmV of acetone was introduced and after an equilibration step, a second irradiation started. CO_2 concentration also increased linearly but faster than previously ($k_{\text{CO}_2} = 0.279 \text{ ppm Vmin}^{-1}$,

Fig. 7B, black squares). At the same time, acetone concentration decreased linearly (Fig. 7A) and the apparent zero order kinetic constant was also determined ($k_{\text{acetone}} = 0.027 \text{ ppmV min}^{-1}$). If complete acetone mineralization was assumed, each mole of acetone should give 3 moles of CO_2 and this calculation led to a much slower CO_2 increase than actually observed (Fig. 7B, cross): $k_{\text{CO}_2, \text{theo}} = 0.076 \text{ ppmV min}^{-1}$. When adding this latter theoretical curve to the CO_2 curve obtained without acetone (Fig. 7B, dotted line), a good correlation with CO_2 produced during the experiment with acetone was obtained. This was a good indication of almost complete mineralization of acetone. Actually during the course of the first experiment without acetone the only by-products that could be detected by PID was acetone (maximum concentration 35 ppbV) and acetaldehyde (maximum concentration 85 ppbV). During the experiment with acetone, the only by-product detected by FID was acetaldehyde (maximum concentration 400 ppbV). No formaldehyde determination was performed but it may be assumed that a similar concentration to that of acetaldehyde was produced. In both experiments, air sampling on cartridges and thermo-desorption on ATD-GC-MS confirmed the absence of any other by-product than acetaldehyde.

All the films were compared under the same conditions and the apparent zero order kinetic constants for CO_2 production and acetone mineralization were determined by unit surface area ($\text{ppmV min}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) by dividing the experimentally calculated slopes by 600 cm^2 .

In Fig. 8, the apparent kinetic constant are represented as a function of TiO_2 surface density. There was no clear correlation between this parameter and the rate constant of acetone

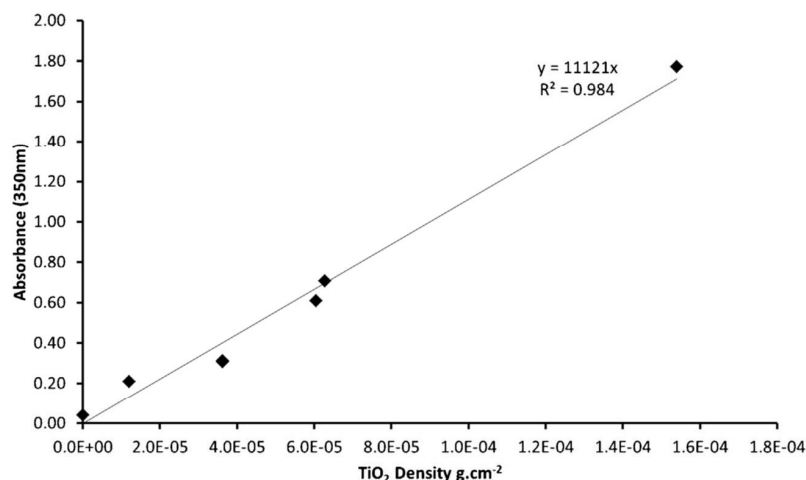


Fig. 6. Correlation between the intensity of the absorption band of the films at 350 nm and the surface density of TiO_2 (see Section 2).

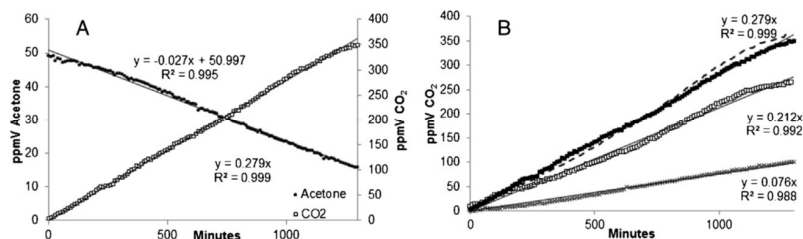


Fig. 7. Efficiency of the T3L/15/4.5 film for acetone degradation: (A) decrease of acetone concentration and increase of CO₂ concentration upon irradiation at 350 nm of a 30 × 20 cm² film in the 1.17 m³ closed chamber. (B) Increase of CO₂ concentration upon irradiation of the film without acetone (open square), with acetone (black square), calculated CO₂ concentrations deduced from acetone concentration decrease with 1 mole acetone giving 3 moles of CO₂ (cross). The dotted line corresponds to the addition of theoretical CO₂ produced by acetone mineralization and by the film decomposition itself.

degradation (Fig. 8C) even if the highest TiO₂ surface density gave the highest acetone degradation constant. It was also noticed that up to 4.05×10^{-5} g TiO₂ cm⁻², there was no significant difference between CO₂ production with or without acetone since the CO₂ production by the film alone is much higher than the CO₂ evolved from acetone mineralization. Under these conditions, the photocatalytic activity of the film was hardly evaluated. As smartly suggested by a reviewer, the production of acetone as an intermediate product starting from 2-propanol as a reference pollutant could allow the distinction between the degradation of the air pollutant (2-propanol) and the degradation of the films. However, these experiments were not carried out due to lack of time. Only for the two most loaded films (T3L/15/4.5 and T3L/50/3.3), the acetone degradation was sufficient to induce a significant difference between the CO₂ production in the two experiments. On the contrary, the two colored films W4L/13/3 and B5L/13/3 gave an almost negligible degradation of acetone ($k_{\text{acetone}} = 0.2 \times 10^{-5}$ ppmV min⁻¹ cm⁻²) and no significant difference of CO₂ production without or with added acetone. These films were thus inefficient for acetone mineralization, probably due to the presence of the pigmented layer ((4) in Fig. 1) which probably strongly reduced acetone diffusion to the photocatalytic layer.

DMDS degradation was studied in a small closed chamber with an external irradiation and without optimizing the transfer of DMDS on the film to reproduce fumigation conditions in wide fields. In this case, two experiments were successively carried out with the same film under 70% RH, the first one without added

DMDS to monitor the film degradation by CO₂ evolution and the second one with added DMDS (Fig. 9B). As previously the box was flushed with fresh air between the two experiments. In the absence of DMDS, a significant CO₂ evolution was observed but there was an induction delay before CO₂ concentration increased linearly with time. The delay time may probably be related to the less efficient mass transfer of gaseous compounds in this device, inducing a slower monitoring of evolved CO₂ by the gas chromatograph. The apparent zero order kinetic constant k_{CO_2} was thus determined between 1 000 and 3 000 min ($k_{\text{CO}_2} = 0.298$ ppm Vmin⁻¹, Fig. 9B open squares). A delay time was also noticed in the second experiment with added DMDS but the apparent kinetic constant deduced from the latter points of the curve was not very different from the previous one ($k_{\text{CO}_2} = 0.302$ ppm Vmin⁻¹, Fig. 9B black squares). It was deduced that CO₂ arising from the expected mineralization of DMDS (Fig. 9A) was much lower than the CO₂ issued from the film degradation. When adding the curve of theoretical CO₂ to that obtained without DMDS a poorer agreement than with acetone (Fig. 7B) was obtained (Fig. 9B, dotted line). It was concluded that DMDS mineralization was not complete under these conditions after 60 h irradiation as confirmed by the ATD-GC-MS of sampled air and ionic chromatography of water used to wash the films after the experiment. ATD-GC-MS of sampled air only showed the main presence of traces of sulfur dioxide and carbon disulfide together with remaining DMDS (not quantified but undetectable on micro-TCO). Still lower amounts of other compounds such as acetic acid, dimethyltrisulfide, S-methyl methane thiosulfonate,

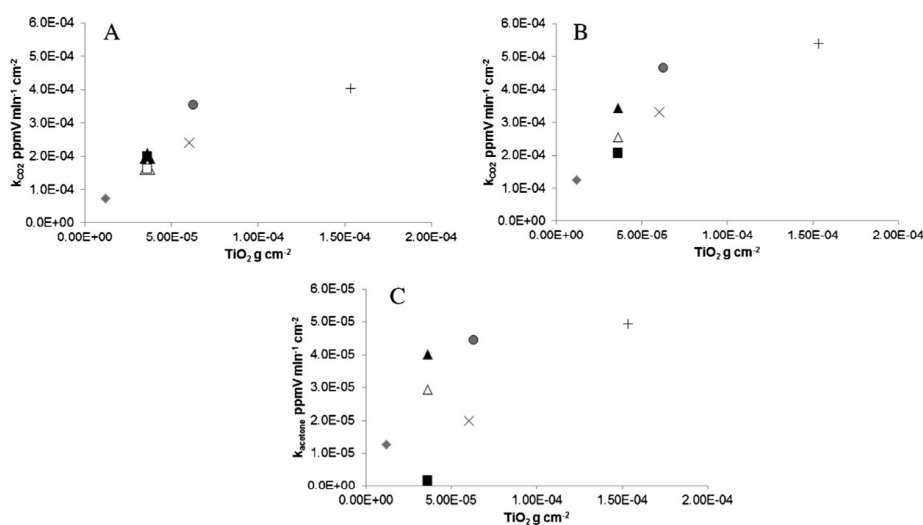


Fig. 8. Apparent kinetic constants for CO₂ production: (A) without acetone; (B) with acetone and (C) apparent kinetic constant for acetone degradation upon irradiation at 350 nm of a 30 × 20 cm² film in the 1.2 m³ closed chamber as function of TiO₂ density (g cm⁻²). ♦: Film T3L/13/1; ▲: film T3L/13/3MB1; △: Film T3L/13/3MB2; □: film W4L/13/3; ■: film B5L/13/3; ×: film T3L/50/1.3; ●: film T3L/15/4.5; +: film T3L/50/3.3.

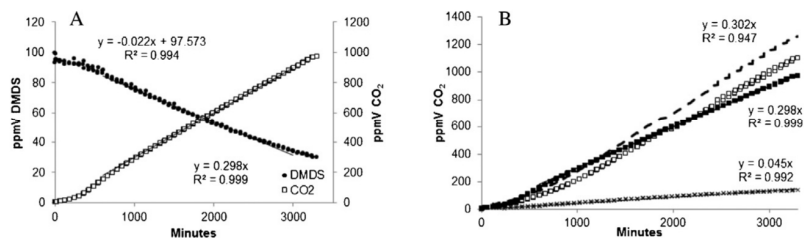


Fig. 9. Efficiency of the T3L/15/4.5 film for DMDS degradation: (A) decrease of DMDS concentration and increase of CO₂ concentration upon irradiation at 350 nm of a 20 × 20 cm² film in the 144 L closed chamber. (B) increase of CO₂ concentration upon irradiation of the film without DMDS (open square), with DMDS (black square), calculated CO₂ concentrations deduced from DMDS concentration decrease with 1 mole DMDS giving 2 moles of CO₂ (cross). The dotted line corresponds to the addition of theoretical CO₂ produced by DMDS mineralization and by the film decomposition itself.

methyl(methylthio)methyl disulfide, methane sulfonic anhydride could only be detected when using much higher inlet DMDS concentration (25 000 ppmV). However, methyl sulfonate and sulfate were quantified in the washing water of the films irradiated with 100 ppmV DMDS. Their respective yields were for instance 4 and 10% with the film B5L/13/3 relative to introduced DMDS. However it should be stressed that at the end of these experiments, the walls of the whole box were covered with non volatile gummy liquid products that could not be washed and analyzed but probably also contained CH₃SO₃H and H₂SO₄. Complementary XPS analysis of the films after irradiation (ESI, Fig. S4) confirmed the presence of oxidized sulfur assigned to sulfates (168.6 and 169.8 eV) and organic sulfonates (163.6 and 164.8 eV). The presence of sulfonates accounted for the poor mineralization yield of DMDS deduced from Fig. 9B but indicated that oxidation of DMDS took place on the films.

The apparent zero order kinetic constants of DMDS degradation and CO₂ production by unit surface area (ppmV min⁻¹ cm⁻², obtained by dividing the experimentally calculated slopes by 400 cm²) without and with added DMDS are summarized in Table 3 and the corresponding curves in Fig. 10. Due to the different conditions between the two experiments (irradiated film areas, sources (spectra and irradiance), air flow around the TiO₂ film, and mainly different geometrical arrangement of the films relative the source and to the fans), the apparent kinetic constant for CO₂ production

in the absence of pollutant may not be compared (Tables 2 and 3). However in both cases, CO₂ evolution increased with TiO₂ surface density. For most samples, there was also no significant difference between CO₂ production without or with added DMDS, except for the most concentrated film T3L/50/3.3 (Fig. 10A and B). For all the samples between 1.21 and 6.28 × 10⁻⁵ g cm⁻², no general trend for k_{DMDS} could be deduced with very low values between 3.0 and 5.2 10⁻⁵ ppmV min⁻¹ cm⁻² (Fig. 10C) as for k_{acetone} (between 1.3 and 4.0 × 10⁻⁵ ppmV min⁻¹ cm⁻², Fig. 8C). As for acetone, a weak influence of the master batch could be observed, with T3L/13/3MB2 only slightly less efficient than T3L/13/3MB1. Significant DMDS degradation was only observed with the most loaded film T3L/50/3.3, together with a very high CO₂ production indicating an extensive degradation of the film, going on even when there was no more DMDS in the device.

For the less loaded films (up to 6.28 10⁻⁵ g cm⁻²), no obvious trend was observed for both acetone and DMDS degradation, while for the most efficient one T3L/50/3.3, k_{DMDS} and k_{acetone} were much larger (27.8 and 4.9 × 10⁻⁵ ppmV min⁻¹ cm⁻² respectively). It may also be noticed that the white W4L/13/3 and the black B5L/13/3 films remained as active as the corresponding transparent films for DMDS degradation while they were almost inactive for acetone degradation ($k_{\text{acetone}} = 0.2 \times 10^{-5}$ ppmV min⁻¹ cm⁻²; $k_{\text{DMDS}} = 3.3\text{--}3.5$ ppmV min⁻¹ cm⁻²).

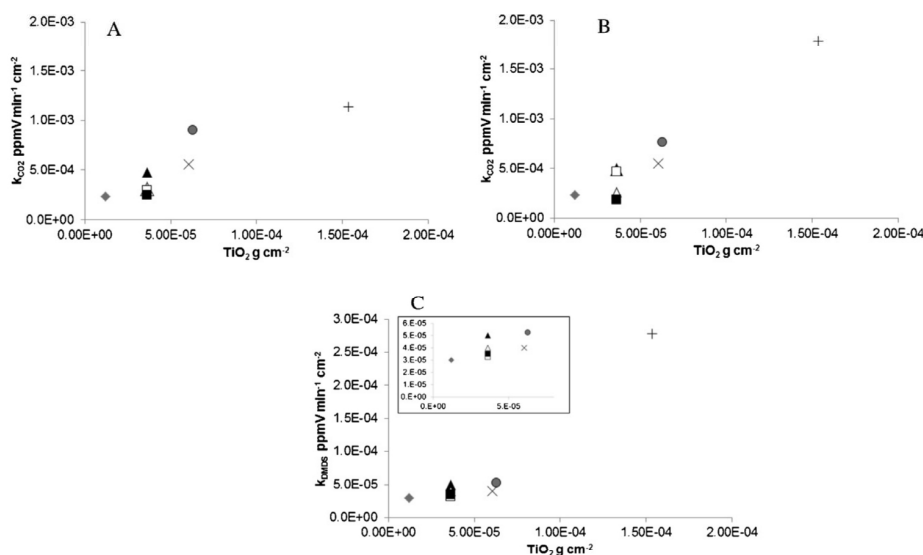


Fig. 10. Apparent zero order kinetic constants for CO₂ production (A) without DMDS; (B) with DMDS and (C) apparent kinetic constant for DMDS degradation upon irradiation at 350 nm of a 20 × 20 cm² film in the 144 L closed chamber as function of TiO₂ density g cm⁻². ♦: Film T3L/13/1; ▲: film T3L/13/3MB1; △: film T3L/13/3MB2; □: film W4L/13/3; ■: film B5L/13/3; ×: film T3L/50/1.3; ●: film T3L/15/4.5; +: film T3L/50/3.3.

Table 2

Apparent zero order kinetic constant of CO₂ formation without and with added acetone and of acetone degradation upon 365 nm irradiation of 600 cm² of the various photocatalytic films (size 30 × 20 cm²).

Name	TiO ₂ surface density (10 ⁻⁵ g cm ⁻²)	k _{CO₂} without acetone (10 ⁻⁴ ppmV min ⁻¹ cm ⁻²)	k _{CO₂} with acetone (10 ⁻⁴ ppmV min ⁻¹ cm ⁻²)	k _{acetone} (10 ⁻⁵ ppmV min ⁻¹ cm ⁻²)
T3L/13/0	0			
T3L/13/1	1.21	0.7	1.3	1.3
T3L/13/3MB1	3.63	2.0	3.4	4.0
T3L/13/3MB2	3.6	1.7	2.6	2.9
W4L/13/3	3.63	1.6	2.0	0.2
B5L/13/3	3.63	2.0	2.1	0.2
T3L/50/1.3	6.05	2.4	3.3	2.0
T3L/15/4.5	6.28	3.5	4.7	4.5
T3L/50/3.3	15.3	4.0	5.4	4.9

Table 3

Zero order kinetic constant of CO₂ formation without and with added DMDS and of DMDS degradation upon 365 nm irradiation of 400 cm² of the various photocatalytic films (film size 40 × 40 cm²).

Name	TiO ₂ surface density (10 ⁻⁵ g cm ⁻²)	k _{CO₂} without DMDS (10 ⁻⁴ ppmV min ⁻¹ cm ⁻²)	k _{CO₂} with DMDS (10 ⁻⁴ ppmV min ⁻¹ cm ⁻²)	k _{DMDS} (10 ⁻⁵ ppmV min ⁻¹ cm ⁻²)
T3L/13/0	0			
T3L/13/1	1.21	2.4	2.4	3.0
T3L/13/3MB1	3.63	4.8	4.9	5.0
T3L/13/3MB2	3.6	3.1	2.6	4.0
W4L/13/3	3.63	3.0	4.7	3.3
B5L/13/3	3.63	2.5	1.9	3.5
T3L/50/1.3	6.05	5.6	5.5	4.0
T3L/15/4.5	6.28	9.0	7.6	5.3
T3L/50/3.3	15.3	11.4	17.9	27.8

4. Discussion

To the best of our knowledge, this is the first report of the elaboration of multilayer photocatalytic VIF films on an industrial scale, using commercial nanoparticulate TiO₂ blended in a PE master batch. From the detection of CO₂, acetone and acetaldehyde, our results clearly showed the decomposition of TiO₂-films under UV irradiation, in agreement with several previous studies. For instance, Thomas et al. [18] confirmed partial oxidation of PE TiO₂ films from their IR spectrum after UV irradiation showing the formation of carbonyl compounds. The study of the mechanism involved in the degradation of PE TiO₂ films was already addressed in numerous previous papers [11,13,21–24]. To limit the PE degradation, a protective SiO₂ layers was placed sandwich-like between the organic surface and the photocatalytic film [14]. Under our conditions, after 120 h of irradiation under UV A, all the multilayer films were still mechanically resistant and could be handled without problem although a white coloration of the photocatalytic layer was noticed (Fig. 11). It should be recalled that most of the previous studies on the photocatalytic efficiency of polymer-TiO₂ composites mainly addressed dye discoloration in solution, such as Orange II [13], Rhodamine B [25], or Methylene blue [26]. Two papers were devoted to gaseous pollutants oxidation: polyethylene terephthalate (PET) embedded TiO₂ was used for gaseous trichloroethylene (TCE) destruction [14], while TiO₂ incorporated in orthophthalic polyester polymers was also efficient for gaseous ethanol mineralization [27].

In the present study, for the most loaded film T3L/50/3.3, DMDS and acetone degradation was very efficient even if the apparent rate constants may not be simply compared due to different irradiation conditions. However acetone oxidation did not occur with the two white and black films, W4L/13/3 and B5L/13/3, while DMDS degradation was observed. A tentative explanation could be that the diffusion of acetone in the PE layer is less efficient than the diffusion of DMDS. In order to achieve efficient photocatalytic oxidation, molecules to be degraded have to diffuse in close vicinity of the

TiO₂ particles. In case of the colored films, the pollutant molecules also have to diffuse through a supplementary PE colored layer, not favored in the case of acetone. Such a different permeability of PE films toward various fumigants has been already reported [7]. We however demonstrated from the absence of by-products in significant amounts (only acetaldehyde at the ppbV level) that acetone mineralization was almost complete (i.e. all the degraded acetone is transformed into CO₂ and H₂O) with the most loaded films.

DMDS was also partially degraded but, in this case, several trace by-products were detected during the course of the reaction (SO₂, CS₂) and methanesulfonic acid was identified together with sulfuric acid as final products on the washed films and on the reactor walls. These results are consistent with the known photocatalytic oxidation of DMDS, which was already shown to be slower than that of dimethylsulfide either in the gas phase [28] or in solution [29]. Partial mineralization of DMDS on either ZnO or TiO₂, already reported by Guillard et al. in a flow-through reactor, mainly depended of the contact time and inlet DMDS concentration. Sulfates, but not

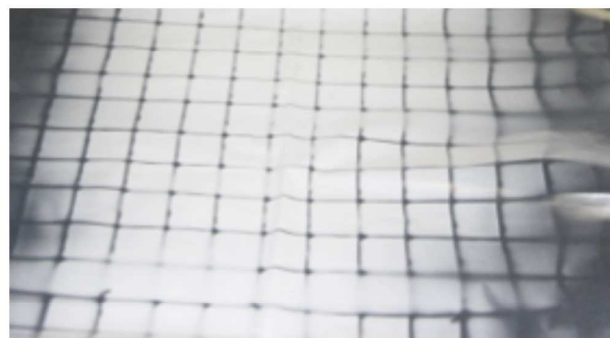


Fig. 11. Picture of the films after irradiation in the 1.2 m³ closed chamber. The darker lines correspond to the metal frame used to support the film, which prevented them from light (color of the film before irradiation). The white zones were fully irradiated.

sulfur dioxide, were also detected by these authors at the end of these experiments, together with several organic intermediates [30]. SO₂ and sulfuric acid, the ultimate oxidation products of sulfur compounds, were detected during photocatalytic oxidation of H₂S on poly(ethylene)terephthalate-TiO₂ films [12]. Different glass- or polypropylene-supported rutile TiO₂ were also recently compared for gaseous DMDS oxidation but without indication of the oxidation products [31]. Under our lab conditions, irradiation of the films with UVA (similar irradiance to solar light) with DMDS lasted 3 600 min (60 h). The actual wide field use of such films will be at least 15 alternating night and day periods, corresponding roughly to 180 h of sun irradiation. It is thus expected that these increased irradiation times together with the digestion of the oxidation products by the soil will contribute to extensive DMDS degradation and to soil improvement due to oxidized sulfur uptake [32–34].

5. Conclusion

Industrial virtually impermeable films made of polyethylene (PE) and polyamide layers together with a photocatalytic layer prepared from a PE master batch containing commercial TiO₂ nanoparticles were prepared as transparent or colored fumigation films. The photocatalytic oxidation of dimethyl disulfide (DMDS), a large spectrum and efficient fumigant, was studied with these films. The aim was to define the optimal conditions to decrease DMDS concentration in the air space between the soil and the film at the end of the treatment in order to reduce the exposure of workers and neighborhood, while keeping an optimal DMDS concentration during the fumigation treatment. From the comparison between various films with different composition, number of layers, thickness and TiO₂ concentration it was concluded that for all the samples the light absorption was linearly correlated to TiO₂ surface density and that no further increase of TiO₂ content was necessary due to saturation of light absorption.

Acetone and DMDS mineralization was observed with most of the studied films, although different diffusion rates of acetone and DMDS inside the PE matrix was deduced from the comparison of the results with the colored black and white films. Under these laboratory conditions, DMDS mineralization was not complete since besides sulfates, methanesulfonate, as well as minute amounts of various oxidized products were detected in the air space and on the films at the end of the irradiation. In any case, DMDS and its oxidation products are known to be beneficial for plant growth [32–34].

It was thus demonstrated that these gastight photocatalytic films, colored or not, could be successfully used for wide field fumigation with DMDS and that by proper choice of the film composition and thickness, it was possible to optimize the DMDS degradation rate in the air space for maximum nematicide, fungicide and herbicide efficiency, with decreased buffer zones (area of no fumigation) and maximum safety for neighborhood and workers at the end of the treatment. Further wide fields studies based of these results are in progress.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material related to this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.022>.

References

- [1] H.W. Lembright, *Suppl. J. Nematol.* 21 (1989) 632.
- [2] United Nations Environment Programme, Ozone Secretariat, United Nations Environment Programme, Ozone Secretariat, Nairobi, Kenya, 2005.
- [3] J.J. Heller, P. Sunder, P. Charles, J.J. Pommier, J. Fritsch, in: J. LopezMedina (Ed.), *Vi Int. Strawb. Symp., Int. Soc. Horticultural Science*, Leuven 1, 2009, pp. 953–956.
- [4] S.K. Papiernik, S.R. Yates, D.O. Chellemi, *J. Environ. Qual.* 40 (2011) 1375.
- [5] D. Wang, S.R. Yates, F.F. Ernst, J. Gan, W.A. Jury, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 3686.
- [6] A. Minuto, G. Gilardi, M.L. Gullino, A. Garibaldi, *Crop Prot.* 18 (1999) 365.
- [7] D.O. Chellemi, H.A. Ajwa, D.A. Sullivan, R. Alessandro, J.P. Gilreath, S.R. Yates, *J. Environ. Qual.* 40 (2011) 1204.
- [8] P. Charles, T. Fouillet, *Photocatalytic Film for Soil Fumigation*, FR2979521 (A1), Abstract of corresponding document: WO2013030513 (A1) (2013).
- [9] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, *Catal. Today* 147 (2009) 1.
- [10] J. Peral, X. Domènech, D.F. Ollis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 70 (1997) 117.
- [11] Y. Zhiyong, E. Mielczarski, J. Mielczarski, D. Laub, P. Buffat, U. Klehm, P. Albers, K. Lee, A. Kulik, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, J. Kiwi, *Water Res.* 41 (2007) 862.
- [12] R. Portela, B. Sánchez, J.M. Coronado, R. Candal, S. Suárez, *Catal. Today* 129 (2007) 223.
- [13] Y. Zhiyong, D. Laub, M. Bensimon, J. Kiwi, *Inorg. Chim. Acta* 361 (2008) 589.
- [14] B. Sánchez, J.M. Coronado, R. Candal, R. Portela, I. Tejedor, M.A. Anderson, D. Tompkins, T. Lee, *Appl. Catal. B: Environ.* 66 (2006) 295.
- [15] S. Singh, H. Mahalingam, P.K. Singh, *Appl. Catal. Gen.* 462–463 (2013) 178.
- [16] C. Chawengkijwanich, Y. Hayata, *Int. J. Food Microbiol.* 123 (2008) 288.
- [17] H. Bodaghi, Y. Mostofi, A. Oromiehie, Z. Zamani, B. Ghanbarzadeh, C. Costa, A. Conte, M.A. Del Nobile, *LWT – Food Sci. Technol.* 50 (2013) 702.
- [18] R.T. Thomas, V. Nair, N. Sandhyarani, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 422 (2013) 1.
- [19] B. Kartheuser, N. Costarramone, T. Pigot, S. Lacombe, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 19 (2012) 3763.
- [20] M. Jeanmougin, J. Civatte, *Ann. Dermatol. Venereol.* 114 (1987) 671.
- [21] X. u Zhao, Z. Li, Y. Chen, L. Shi, Y. Zhu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 268 (2007) 101.
- [22] S.S. Fernando, P.A. Christensen, T.A. Egerton, J.R. White, *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 2163.
- [23] L. Zan, W. Fa, S. Wang, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 1681.
- [24] B. Ohtani, S. Adzuma, S. Nishimoto, T. Kagiya, *Polym. Degrad. Stab.* 35 (1992) 53.
- [25] Y. Zhang, S. Wei, H. Zhang, S. Liu, F. Nawaz, F.-S. Xiao, *J. Colloid Interface Sci.* 339 (2009) 434.
- [26] S. Naskar, S. Arumugom Pillay, M. Chanda, J. Photochem. Photobiol. Chem. 113 (1998) 257.
- [27] M.P. Paschoalino, J. Kiwi, W.F. Jardim, *Appl. Catal. B: Environ.* 68 (2006) 68.
- [28] H. Nishikawa, Y. Takahara, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 172 (2001) 247.
- [29] S. Lacombe, H. Cardy, M. Simon, A. Khoukh, J.P. Soumillion, M. Ayadim, *Photochem. Photobiol. Sci.* 1 (2002) 347.
- [30] C. Guillard, D. Baldassare, C. Duchamp, M.N. Ghazzal, S. Daniele, *Catal. Today* 122 (2007) 160.
- [31] L.-C. Chuang, C.-H. Luo, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 238.
- [32] D.G. Meldau, S. Meldau, L.H. Hoang, S. Underberg, H. Wünsche, I.T. Baldwin, *Plant Cell* 25 (2013) 2731.
- [33] F.-Y. Wang, Q.-X. Wang, D.-D. Yan, L.-G. Mao, M.-X. Guo, P.-M. Yan, A.-C. Cao, *Chin. J. Eco-Agric.* 19 (2011) 890.
- [34] G. Darracq, A. Couvert, C. Couriol, A. Amrane, P. Le Cloirec, *Water Sci. Technol.* 59 (2009) 1315.

III. Nouveau matériau pour le traitement de l'air intérieur

Nous avons vu précédemment que l'utilisation de semi-conducteurs tels que le TiO_2 , activés par un rayonnement UV, permet d'oxyder la plupart des COV présents dans l'air intérieur et sous certaines conditions de les minéraliser. Cependant de nombreuses améliorations en termes d'ingénierie et de recherche sont encore nécessaires pour une application à grande échelle. Ainsi, pour exalter les propriétés dépolluantes, de nombreux travaux sont consacrés à la mise en forme de matériaux photocatalytiques. Les matériaux actuellement disponibles sont essentiellement des surfaces inorganiques (plaques, billes, ou fibres de verre ou de quartz) ou des supports organiques (papier, polymères ou adsorbants) recouverts d'une couche de TiO_2 . Ainsi, le matériau référence dans le domaine du traitement photocatalytique de l'air qu'est le Quartzel® de Saint-Gobain se compose de fibres de quartz entremêlées sur lesquelles a été pulvérisé du dioxyde de titane. Ce matériau permet un très bon contact entre le polluant et les particules de TiO_2 ainsi qu'une bonne exposition lumineuse tout en présentant une faible perte de charge lors du passage du flux gazeux. La qualité de dioxyde de titane sélectionnée pour ce matériau permet également une bonne réactivité. Cependant, plusieurs limites ont été mises en évidence, notamment la fragilité des fibres de Quartz, la stabilité du dépôt de TiO_2 , l'empoisonnement par les composés aromatiques et la sensibilité à des humidités relatives élevées.

Le professeur Rénal BACKOV du Centre de Recherche Paul Pascal de Bordeaux consacre ses travaux de recherche à la conception de matériaux innovants dans de nombreux domaines d'application. Ainsi dans le cadre de la thèse de Natacha KINADJIAN⁹⁶ sur l'élaboration de fibres de TiO_2 , nous avons été sollicités au titre de notre expertise reconnue dans la caractérisation des efficacités photocatalytiques en phase gaz pour orienter le développement de ce nouveau matériau vers des performances transposables aux conditions réelles. Au cours des trois années de cette collaboration nous avons étudié plusieurs générations de fibres avec pour chaque nouvelle génération une nette amélioration des performances photocatalytiques. Pour chaque série de fibres, nous avons amélioré le montage et conçu des réacteurs adaptés à la morphologie des matériaux. Les premières fibres avaient un diamètre assez important (1 mm) tandis que les fibres de 2^e génération étaient plus fines, plus rugueuses et agencées dans un capillaire. Enfin, les fibres de 3^e génération, produites par un procédé semi-industriel, ont été agencées sous forme de pelote ou tissées, puis testées dans un réacteur à flux traversant pour lequel nous avons également conçu une source lumineuse de haute puissance à base de LED (Light-Emitting Diode).

Le montage expérimental mis au point pour cette collaboration est une boucle de recirculation d'air composée d'un réservoir, d'une pompe, d'un débitmètre et d'un réacteur. Un pressostat et une sonde de température et d'hygrométrie connectés sur le réservoir permettent de contrôler les conditions expérimentales. A intervalle de temps régulier un volume d'air est prélevé et analysé par un chromatographe en phase gazeuse à double voie et détection par ionisation de flamme afin de quantifier à la fois la composition en COV et en CO_2 de l'air du montage. Après une purge et un conditionnement avec de l'air sec sans CO_2 , le montage est fermé. L'hygrométrie est ajustée par injection d'un volume d'eau et le polluant est éventuellement injecté sous forme liquide dans le réservoir. Le protocole expérimental prévoit trois étapes pour chaque échantillon : une mesure de l'émissivité du matériau en absence de polluant sous rayonnement UVA, une mesure des fuites à l'obscurité et enfin un test d'activité sous rayonnement UVA. Les vitesses initiales de diminution de l'acétone et d'augmentation du CO_2 sont déterminées pour chaque étape. L'acétone dégradée par photocatalyse correspond donc à la différence entre l'expérience sous UVA et l'expérience contrôle à l'obscurité tandis que le CO_2 produit par photocatalyse est déduit de la différence entre l'expérience sous UVA et l'expérience contrôle d'émissivité.

L'équipe du Pr BACKOV a tout d'abord mis au point un procédé de production de fibres de dioxyde de titane par coagulation dans un bain de Na_2SO_4 d'un mélange d'isopropoxide de titane, de surfactant (Tetradecyltrimethylammonium bromide TTAB ou Tergitol NP-10) à pH contrôlé et de polyvinyl alcool suivi d'étapes de lavage et de calcination. Les premières fibres obtenues au laboratoire étaient assez grossières (~1 mm de diamètre) et agencées sous forme de « tapis de fakir » ou insérées dans un capillaire en verre (**Figure 13 A & B**). Deux réacteurs ont spécialement été conçus pour ces matériaux (**Figure 14 A, B & C**). Les mesures d'efficacité ont montré que l'agencement longitudinal dans un capillaire permettait un meilleur transfert de masse et une meilleure exposition lumineuse des fibres. D'autre part, en se basant sur la littérature, nous avons préconisé de réduire le diamètre des fibres. En effet il apparaît que seule une faible épaisseur de TiO_2 soit réellement exposée aux rayonnements UV^{97,98}.

Les fibres de deuxième génération produites également au laboratoire présentaient une activité nettement augmentée grâce à la diminution de leur diamètre. D'autres modifications ont également été apportées sur cette série, comme un dopage au vanadium ou l'ajout de billes de latex au moment de l'extrusion pour augmenter la rugosité. Le dopage n'ayant pas démontré d'efficacité par irradiation dans le visible, nous avons cependant montré que le transfert de masse entre le polluant et les matériaux était nettement amélioré par la rugosité apportée par les billes de latex.

Enfin, les fibres de 3^e génération ont été produites par un nouveau procédé semi-industriel permettant d'obtenir plusieurs dizaines de mètres de fibres rugueuses d'un diamètre moyen compris entre 15 et 45 microns. Ce procédé développé par l'équipe du Pr BACKOV est succinctement présenté **Figure 15**. L'étape finale de calcination à 450°C a lieu après la mise en forme du matériau. Plusieurs agencements de ces fibres ont été testés : tout d'abord sous forme de tissage puis finalement sous forme de pelote pour lesquels un nouveau réacteur à flux traversant et une source lumineuse de haute puissance ont été conçus.

Grâce aux optimisations du matériau et du montage, nous avons multiplié par 550 la capacité de ces fibres de TiO_2 à minéraliser l'acétone. La morphologie des échantillons de dernière génération étant proche de celle du matériau de référence Quartzel®, nous avons mené une étude comparative poussée de ces deux matériaux dans les mêmes conditions. Nous avons ainsi montré que les fibres de TiO_2 et les fibres de Quartz sur lesquelles du TiO_2 a été pulvérisé présentent une transmission de lumière comparable. A masse équivalente, les fibres de TiO_2 présentent une activité légèrement plus faible que les fibres Quartzel® pour la minéralisation de l'acétone et de l'hexane. Cependant nous avons montré qu'elles étaient moins sensibles à des humidités relatives élevées et présentaient des activités équivalentes dans ces conditions réelles (> 60 %). Enfin, nous avons démontré l'avantage de ces fibres pour l'oxydation de COV aromatiques tels que le toluène. En effet, nous avons observé un empoisonnement du Quartzel® par les sous-produits d'oxydation du toluène alors que les fibres de TiO_2 conservent une activité photocatalytique capable de minéraliser le toluène. Ces travaux ont été valorisés par 4 publications et un brevet. Nous travaillons actuellement sur la mise à l'échelle pour une utilisation commerciale de ce nouveau matériau.

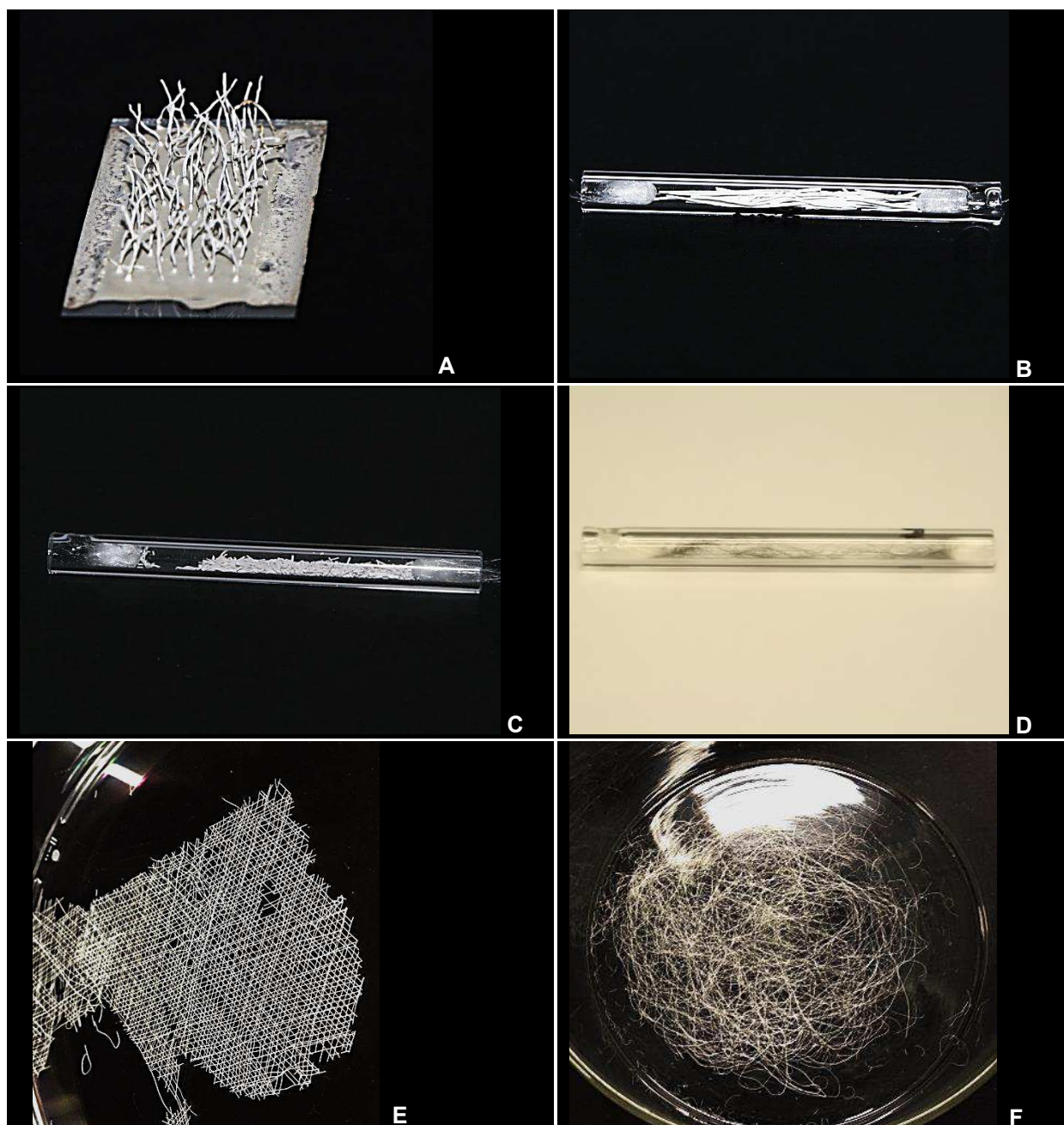
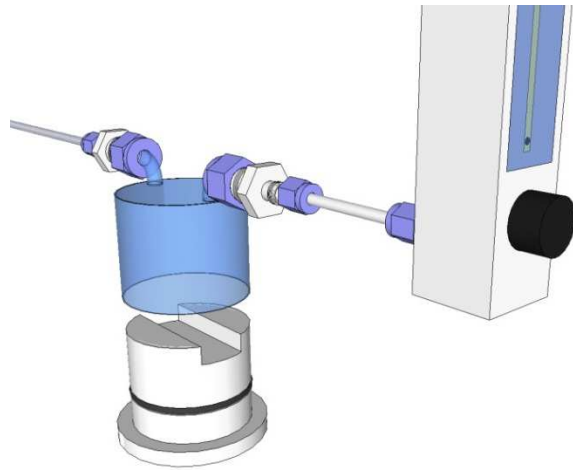
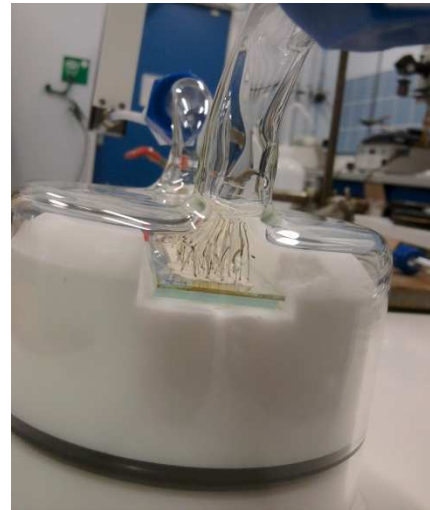


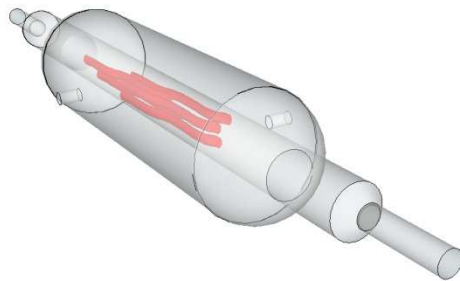
Figure 13 : Photographies des différentes générations de fibres de TiO_2 . A : fibres de première génération agencées en « tapis de fakir ». B : fibres de première génération agencées dans un capillaire pour un réacteur à flux léchant. C : fibres de 2^o génération agencées dans un capillaire. D : fibres de 3^o génération dopées au vanadium et agencées dans un capillaire. E : fibres de 3^o génération tissées. F : fibres de 3^o génération agencées en pelote.



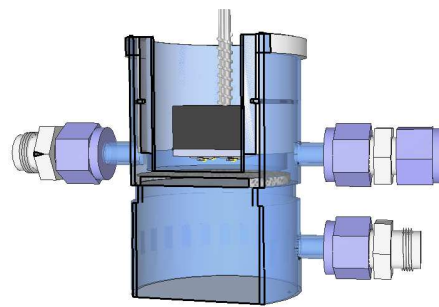
A



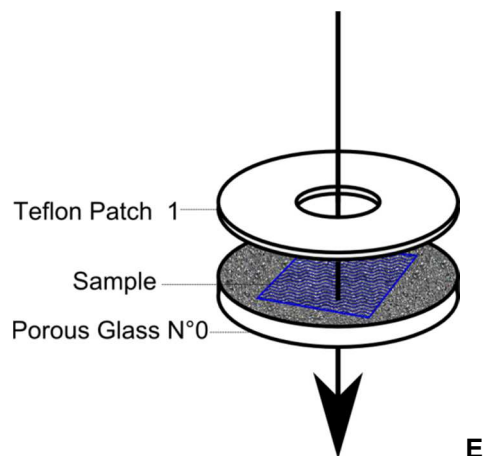
B



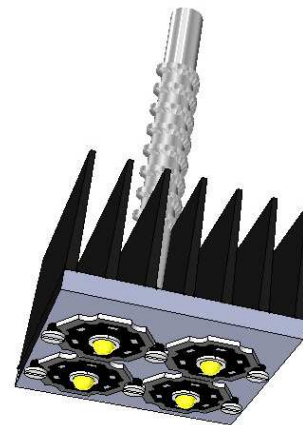
C



D



E



F

Figure 14 : Schéma des différents réacteurs conçus en fonction de la morphologie des matériaux de fibres de TiO_2 . A : schéma du réacteur à flux léchant pour les matériaux déposés sur lame de verre ou pour les fibres agencées en « tapis de fakir ». B : photographie des fibres agencées en « tapis de fakir » en place dans le réacteur à flux léchant. C : réacteur à flux léchant pour les fibres (en rouge) agencées dans un capillaire. D : réacteur à flux traversant utilisé pour les fibres de 3^o génération, tissées ou agencées en pelote. E : support pour les fibres de 3^o génération tissées. F : source lumineuse UVA haute puissance développée pour le réacteur à flux traversant.

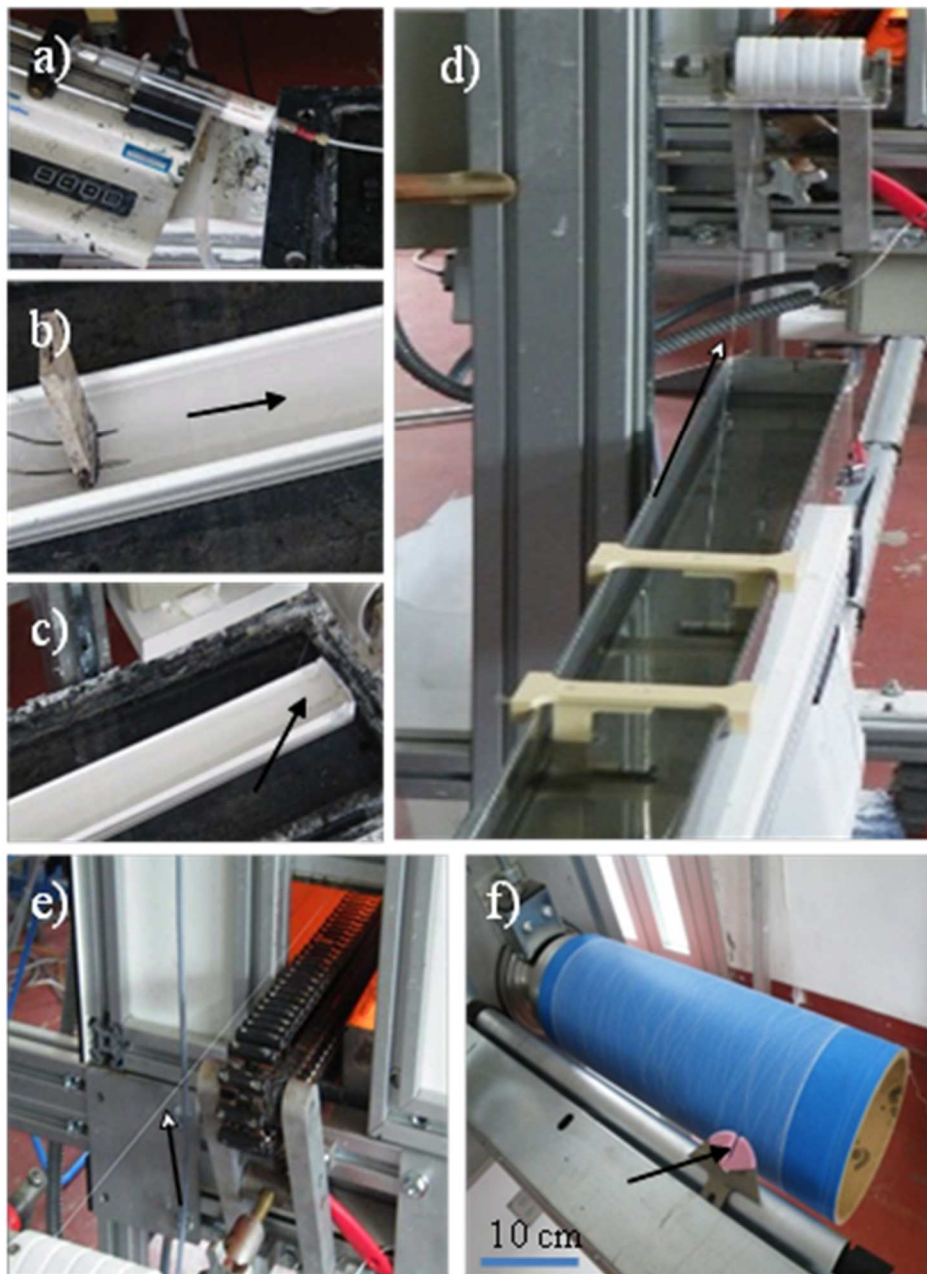


Figure 15 : Procédé de production continu semi-industriel de plusieurs mètres de fibres TiO_2 de 3^e génération. a) seringue d'injection du mélange initial. b) bain de coagulation (solution saturée de Na_2SO_4). La flèche noire indique la position de la fibre dans le bain de coagulation). c) sortie du bain de coagulation. d) fibre passant dans le bain de lavage. e) séchage de la fibre dans un four à lampe infrarouge. f) enroulement de la fibre sur un cylindre. (source : thèse de Natacha KINADJIAN⁹⁶)



Comparison of kinetics of acetone, heptane and toluene photocatalytic mineralization over TiO₂ microfibers and Quartzel® mats



M. Le Behec^a, N. Kinadjian^b, D. Ollis^c, R. Backov^{b,1}, S. Lacombe^{a,*}

^a IPREM-UMR CNRS 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc-2 Av. du Président Angot, F-64053 Pau Cedex 09, France

^b Université de Bordeaux, Centre de Recherche Paul Pascal, Office 115, UPR 8641-CNRS, 115 Avenue Albert Schweitzer, 33600 Pessac, France

^c Chemical and Biomolecular Engineering, NCSU, Raleigh, NC 27695, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 February 2015

Received in revised form 29 April 2015

Accepted 6 May 2015

Available online 7 May 2015

Keywords:

Photocatalytic fibers

TiO₂

VOC

Mineralization

Kinetics

ABSTRACT

The kinetic parameters for VOCs (acetone, toluene, heptane) mineralization of lab-extruded pure TiO₂ fibers prepared under easily scalable conditions were compared with those of a commercial photocatalytic media from Saint-Gobain, Quartzel®, under identical conditions. A flow-through recirculating reactor loop with variable LEDs irradiation at 365 nm was specially designed. All the experiments were carried out in a continuous recycle mode. Both types of fibers were very efficient for acetone and heptane mineralization. At 20% relative humidity (RH), the reaction rates were higher with the commercial media, whereas at 60% RH the catalysts displayed equal activity for acetone conversion. Toluene mineralization was much faster on these lab-made fibers than on Quartzel®, which was more sensitive to poisoning by reaction by-products. At 20% relative humidity, with the lab-made TiO₂ fibers, typical quantum efficiencies were, respectively, 0.0106 and 0.0027 for acetone and heptane (100 ppmV initial concentration) and 0.0024 for toluene (200 ppmV initial concentration) while these quantum efficiencies were 0.0358, 0.0133 and 0.0011 with expanded Quartzel fibers under the same conditions. These results evidence a clear difference in the VOCs, water and polar by-products adsorption between these two kinds of fibers.

These newly developed fibers can be produced at an industrial scale with a proven efficiency for VOCs degradation and mineralization. Since they are less sensitive to humidity than the commercial fibers, they could be most useful under actual ambient air conditions. These fibers present a good alternative to other commercially available photocatalytic media for gas phase purification.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The design of various TiO₂ materials (paints, concretes, cements, mortars, coatings, membranes, textiles and filters) for the oxidation of gaseous pollutants, mainly VOCs and NO_x is currently a topic of interest for decreasing indoor and outdoor air pollution [1–5]. Beyond high crystallinity and large specific surface area required for the degradation of pollutants, TiO₂ may be shaped into various morphologies including nanofibers and nanostructured films or coatings [6–8]. For enhanced specific surface area, 2D (two-dimensional)-mesoporous TiO₂ materials as well as 1D-TiO₂ photocatalyst, such as TiO₂ nanotubes appear as excellent candidates [9–12]. The large surface-to-volume ratio, the enhanced

adsorption of various reactants, and the specific morphology of these materials induce a better reactant–catalyst contact while optimizing mass transport, which improves the photocatalytic efficiency.

Among the methods of choice for the fabrication of 1D TiO₂ nanostructures, electrospinning offers several advantages such as simplicity and process control [13–16]. However, some drawbacks inherent to the electrospinning technique have to be overcome. Native fibers are randomly dispersed during the synthesis step, resulting in a direct loss of uni-directionality at the macroscopic scale. Mats of thermally treated random fibers are generally supported on substrates because of their mechanical weakness, limiting the access to their surface area compared to self-standing structures. Lastly, scale-up of electrospinning is still difficult and particular costly for the production of large amounts of materials.

By contrast, conventional wet spinning can be scaled up and is currently used for the industrial production of several synthetic

* Corresponding author. Tel.: +33 559 407 579; fax: +33 559 407 622.

E-mail addresses: ollis@ncsu.edu (D. Ollis), backov@crpp-bordeaux.cnrs.fr (R. Backov), sylvie.lacombe@univ-pau.fr (S. Lacombe).

¹ Tel.: +33 556 845 630; fax: +33 556 845 600.

fibers. This approach based on the injection and coagulation of fiber material dispersed in a liquid was already addressed in our laboratory for the generation of macroscopic carbon nanotube fibers for actuators [17], zinc oxide fibers dedicated to photonics [18], vanadium oxide for gas sensors [19–23] and titania fibers for photocatalysis [24]. The shaping of titania fibers, prepared by extrusion of amorphous titania nanoparticles, latex nanoparticles and non-ionic surfactant in a poly(vinyl) alcohol (PVA) solution containing salts, was gradually improved [25,26] and scaled-up through continuous unidirectional coagulation [18,27] allowing the collection of several tens of meters of TiO_2 fibers. The preparation and characterization of these fibers is extensively described in Supplementary information and detailed in previous papers [24–27]. These fibers had a flattened shape (“tree trunk”) with width from 40 to 47 μm and thickness from 10 to 17 μm and an enhanced bulk macroporosity with large and deep striations at the surface oriented along the fibers main axis. Nitrogen physisorption measurements showed mixed microporous/mesoporous isotherms with specific surface area 110 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ and micropore size between 6 and 18 nm. Material roughness was evaluated from the determination of the fractal surface dimension (D_s) deduced from the nitrogen isotherm adsorption curves. [28,29] The D_s value was around 2.55, indicating high surface roughness at the mesoscale. XRD experiments showed that the fibers were mainly anatase, with only minor contribution of brookite phase (10–15%), without any presence of sodium salts remaining after extensive water washing. The crystallites size of the spherical particles calculated from the Debye–Scherrer formula was about 6 nm.

To the best of our knowledge, nanofibers coated with TiO_2 or embedding TiO_2 were only scarcely used for gas-phase pollutants abatement [30,31]. The newly prepared pure TiO_2 microfibers, available at the tens of meters scale, showed an increased efficiency relative to previous thicker ones for acetone degradation in a cylindrical gas phase reactor where the fibers were parallel to the gas flow [25]. Since these thinner microfibers could now be laid out as a soft mat, we intended to more accurately determine their photocatalytic efficiency for volatile organic compounds (VOCs) mineralization in a specially designed flow-through fixed bed reactor with 365 nm LEDs as irradiating source. The mineralization of several VOCs (acetone, heptane and toluene) was studied and carefully compared under identical conditions to a commercial photocatalytic filter, namely Quartzel[®] from Saint-Gobain composed of quartz fibers coated with TiO_2 .

2. Experimental

Two media were tested with the gas-phase setup: a mat of lab-made pure TiO_2 fibers (80 mg) and a commercial Quartzel[®] medium (Saint Gobain, fiber diameter 9 μm , felt thickness 15–20 mm [32], specific surface area 120 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, pore diameters less than 50 nm [33], global density 100 g m^{-2}). No additional information is available on this commercial media due to industrial confidentiality. However from the published patents, the titania coating is probably mainly anatase TiO_2 crystallites deposited on the quartz fibers through a sol–gel process [34]. To compare lab-made pure TiO_2 fibers with this commercial media, the same mass of Quartzel[®] (80 mg) was used and expanded to the same volume (disc of 72 mm diameter and 10 mm thickness). The density of this expanded Quartzel[®] sample was estimated to 20 g m^{-2} by dividing the mass by the disc volume. To perform the light transmission analysis, we prepared by the same way several expanded samples of Quartzel[®]: 32 g m^{-2} , 66 g m^{-2} and 100 g m^{-2} . All these samples were placed between the Pyrex window of the reactor (see below) and the sensor of the spectroradiometer to determine the percent transmission by a given media. During the photocatalytic experiments,

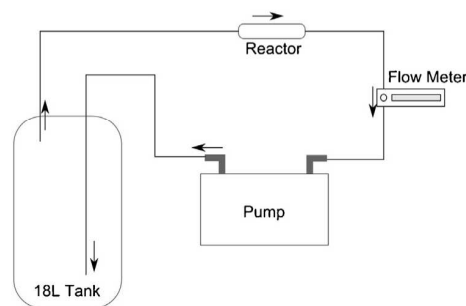


Fig. 1. Simplified scheme of the recirculating loop with a 18 L tank, a Teflon pump, a flow meter and the photocatalytic reactor.

in both cases, at the low face velocity calculated through the media (0.014 m s^{-1}), the pressure drop is quite low in these very loose fibers mats (much less than the value for the non-extended original commercial Quartzel[®] media, which was reported at 30 Pa at 1 m s^{-1}). [32]

Photocatalytic mineralization of VOCs was carried out in a batch reactor, based on a PTFE gas-circulating loop where a specifically designed photoreactor was inserted. The loop included a 18 L tank to allow dilution of pollutant, the photocatalytic reactor, a Teflon pump and a flow meter to adjust the flow rate to 3.3 L min^{-1} (Fig. 1). Pressure, temperature and relative humidity (% RH) were recorded during the experiments by sensors connected to the top of the tank. The air was automatically and periodically sampled through a 10 L min^{-1} pump to a Varian 3800 GC equipped with a FID detector (for volatile organic compound (VOC) monitoring) and a methanizer for CO_2 detection.

The photoreactor was designed for the fiber layout as a soft mat (Fig. 2): it was composed of two parts: a cover and a body part. The body is a Pyrex “beaker” with two 1/2 inch Swagelok connections located above and below the catalyst and supporting porous glass disc. The gas had thus to flow through the media. The cover was composed of a Pyrex window inserted in a Teflon part with a Viton O-ring; it could be tightly applied on the body of the reactor and by this way set the reaction volume over the sample (1 cm high, 7.2 cm diameter).

A dedicated LED device was also constructed for this setup: it was composed with 4 high power LEDs (H2A1-H365-E 350 mA Roithner Lasertechnik) giving UVA radiation with a maximum emission at 365 nm (emission spectrum in Fig. S1, Supplementary information), fixed on an aluminum sink to allow heat dispersion. A cooling fan was added on the top of the setup to stabilize the LED temperature and thus the light emission rate. The current intensity can be adjusted between 75 and 350 mA with a homemade LED driver. This LED device can be set inside the Teflon cover very close to the sample (Fig. 2C).

Irradiance measurements were performed with a calibrated spectroradiometer Avaspac 2048L (Avantes) connected to a cosine corrector (3.9 mm diameter) with an optic fiber (600 μm core diameter). The sensor was placed at 1 cm distance below the Pyrex window at the same position as the photocatalytic media. To map the irradiance on the whole surface of the window, the area was divided by 6 × 6 squares of 1 cm and the sensor was then placed at every position. The measured light intensity varied from 1 to 9 mW cm^{-2} along the two axes with an intense area at the center (Fig. 3A). Several measurements at different power inputs gave the same distribution of light (data not shown). The influence of the current intensity (88–350 mA) on the irradiance was measured at one central position (Fig. 3B). To determine the light transmission by the photocatalytic media (Fig. 3C and D), the mapping between positions B2 and E5 was recorded without and with media between

the Pyrex window and the sensor at the maximum power input (350 mA). The results of light transmission were expressed as percent of light recorded with media at one position divided by the light recorded at the same position without any media. The average of these 16 values was determined for each media (Fig. 3E).

For all the photocatalytic experiments, the same procedure was followed: once the reactor containing the photocatalytic media was settled in the device, synthetic zero-air was introduced and the relative humidity (RH) was adjusted to the desired value by injecting the required amount of water through a septum on top of the tank or by bubbling air in distilled water. The temperature of the circulating gas was $22 \pm 2^\circ\text{C}$. The samples were first irradiated for 20 h without added VOC under these conditions in order to activate them and analyze the possible evolution of adsorbed VOCs or CO_2 (emission control test). No VOC peak appeared in the chromatograph during this step, but a slow CO_2 increase was noticed due to the leaks of the device and possibly to the photocatalytic degradation of residual organic compounds. The lamps were then switched off. Then the reactor was flushed with fresh zero-air adjusted to suitable RH as previously and 50, 100, 200 or 500 ppmV acetone (respectively, 2.6, 5.2, 10.4 and 26 μL) or 100 ppmV toluene (13 μL) or 200 ppmV heptane (12 μL) was injected in the tank through the septum. After 10 min of equilibration, the lamps were switched on (time 0). VOC and CO_2 concentration was monitored every 7 or 14 min by automatic sampling on the GC-FID and GC-FID-methanizer. In separate dark experiments, the device leaks were determined by monitoring the CO_2 concentration for 20 h (equilibration with outside CO_2) and by monitoring the acetone concentration for 20 h once it has been introduced into the system. The rates of CO_2 entrance from outside atmosphere and of acetone decrease were 0.15 and 0.02 ppmV min^{-1} , respectively (for initial 50 ppmV acetone). The former value was taken into account in the following discussion. An external calibration was regularly

checked for conversion of VOCs and CO_2 chromatographic peak area to ppmV.

3. Results

3.1. Light transmission through the photocatalytic mats

With the lab-made LEDs device, the radiant flux measurements made throughout the surface of the reactor showed an intense but inhomogeneous radiant flux with a 4 cm^2 zone of maximum intensity in the center of the reactor whatever the power input (Fig. 3A). Fig. 3B shows that the radiant flux was proportional to the power input. In order to compare both lab-made and commercial media under identical conditions, we decreased the density of the Quartzel[®] mat by roughly expanding known amounts (previously weighed) of the Quartzel[®] commercial filter to the same volume (72 mm diameter, 10 mm height). By varying the Quartzel[®] mat density and by measuring the average radiant flux at different positions of the surface through the reactor containing the photocatalytic media, the light transmission could be determined and compared to the light transmission of the lab-made fibers (Fig. 3E). When the Quartzel[®] filter was used as received (100 g m^{-2}), only 8.8% light was transmitted. As expected the % transmission decreased with increased Quartzel[®] mat density and roughly followed an exponential correlation, in agreement with the Beer–Lambert law (Eq. (1)), neglecting scattering by the fibers:

$$\%T = e^{-\epsilon cl} \quad (1)$$

with the optical density $\text{OD} = \epsilon cl$, c the TiO_2 density (g cm^{-3}), l the optical path (cm) and ϵ the known absorbance coefficient of TiO_2 at 365 nm (between 1500 and 2500 $\text{cm}^2\text{ g}^{-1}$) [35,36]. It was difficult to relate the OD of the Quartzel fibers to the optical path since the % TiO_2 coating (and hence the TiO_2 concentration) on the

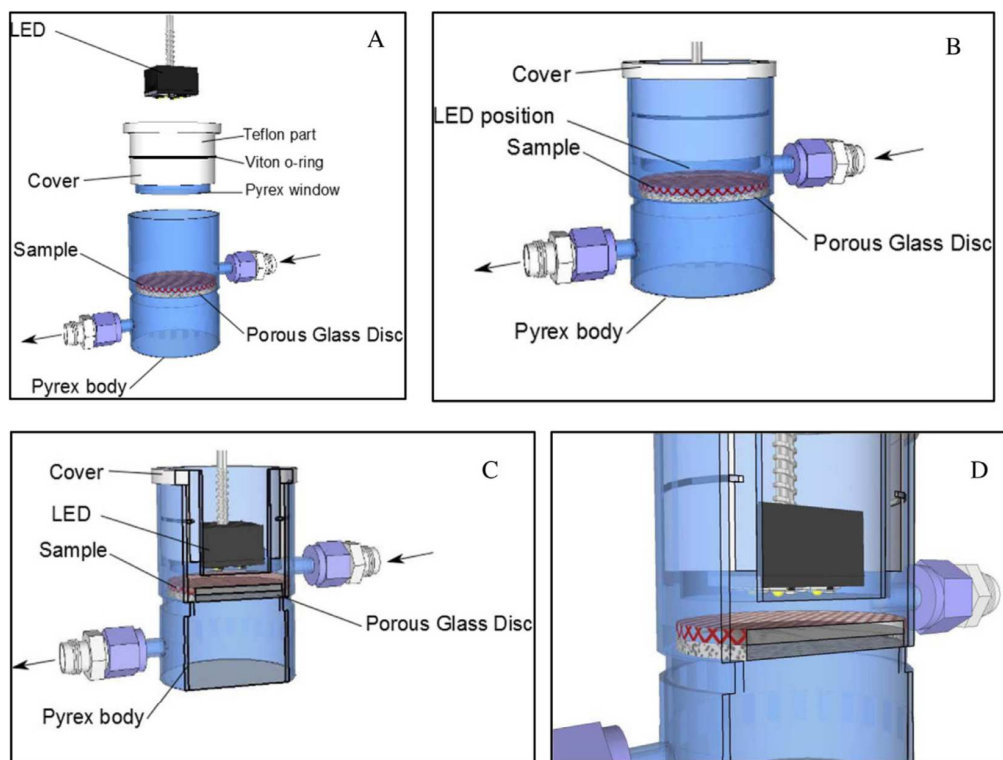


Fig. 2. Schemes of the "Flow Through Photoreactor". (A) Several parts of the reactor: body, cover and lamp. (B) View of the whole reactor. (C and D) Cut views of the mounted reactor.

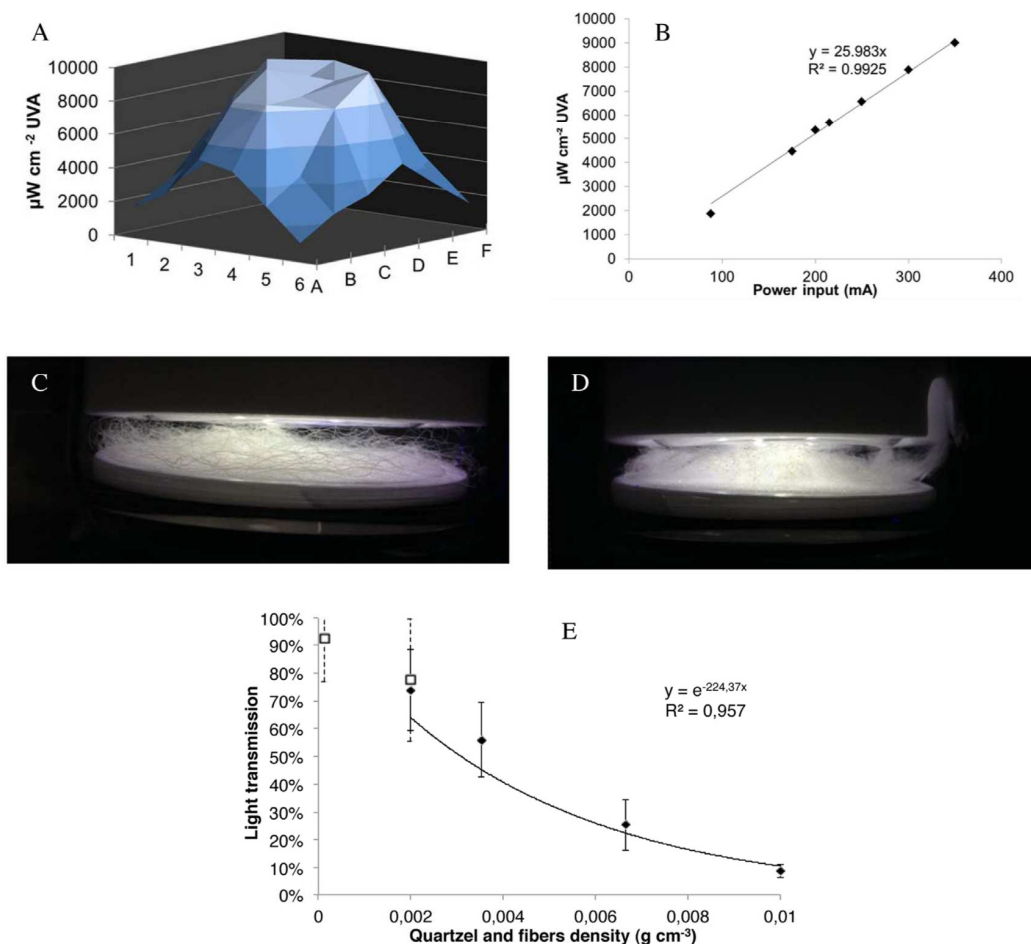


Fig. 3. (A) Mapping of the radiant flux from the LED at the surface of the Pyrex window; (B) correlation between the LEDs current intensity and the radiant flux; (C) picture of the lab-made pure TiO_2 microfibers in the reactor; (D) picture of expanded Quartzel[®] fibers in the reactor; (E) light transmission through different densities of fiber samples (full diamonds: expanded Quartzel, open square: pure TiO_2 microfibers).

quartz fibers was not provided by the supplier. However, Fig. 3E indicated that light transmission of the lab-made pure TiO_2 fibers correlated quite well with the data of the Quartzel fibers. Taking into account the known quartz density (2.65 g cm^{-3}), the TiO_2 absorbance coefficient, and the density of the material in the reactor, a rough calculation gave about 8% mass of TiO_2 coated on the commercial Quartzel fibers. A parallel calculation on the lab-made fibers, assuming that all the fibers in the reactor volume received the same incident light at this high transmission level (77 %) and taking 3.84 g cm^{-3} as the dense TiO_2 density (neglecting the porosity of the fibers) gave a light penetration in the fibers of about 265 nm. This value was consistent with literature data, generally in the μm or sub- μm range [37–40] and meant that only a small depth of the TiO_2 fiber (width from 40 to $47 \mu\text{m}$ and thickness from 10 to $17 \mu\text{m}$) was absorbing 365 nm irradiation and that the deeper part was not contributing to the photocatalytic reactions. In any case, with the same density (20 g m^{-2}), the lab-made TiO_2 microfibers and the most expanded Quartzel[®] filter displayed exactly the same average light transmission at 365 nm, ensuring that both media will absorb the same amount of light.

The following comparisons were then carried out with this expanded (20 g m^{-2}) Quartzel media. With this device and with the low amount of media used (80 mg), no dark absorption of any VOC could be observed with either photocatalytic mats: the concentration of introduced VOCs was similar with or without the photocatalytic media. All experiments were thus carried out by

switching on the light 10 min after VOC introduction. The following results were obtained with the same sample of fibers (lab-made or Quartzel), only flushing the reactor with fresh humid air after each irradiation.

3.2. Photocatalytic experiments with acetone

Acetone has been extensively used for analyzing gas-phase efficiency of various photocatalytic media due to its easy mineralization without formation of gaseous intermediates [41–45]. The first photocatalytic experiments were carried out with acetone in order to compare the main reaction parameters with both types of media (20 g m^{-2}) under identical conditions (20% RH, 9 mW cm^{-2} at the central point of the reactor).

With both media, a fast decrease of acetone and a fast increase of CO_2 concentrations were observed whatever the initial acetone concentration (Fig. 4A and B for pure TiO_2 microfibers and Fig. 4C and D for expanded Quartzel[®] filter). In both cases, efficient mineralization to CO_2 was observed, considering that one molecule of acetone should give three molecules of CO_2 . Fig. 4A–D show that almost total mineralization was achieved with the lab-made and Quartzel[®] fibers. At each concentration, the initial rates of acetone degradation (r_A , ppmV min^{-1}) and of CO_2 formation (r_{CO_2} , ppmV min^{-1}) were deduced from the initial part of the experimental curves during time $t_{1/2}$ (time to obtain half of the initially introduced acetone concentration). The corresponding values are

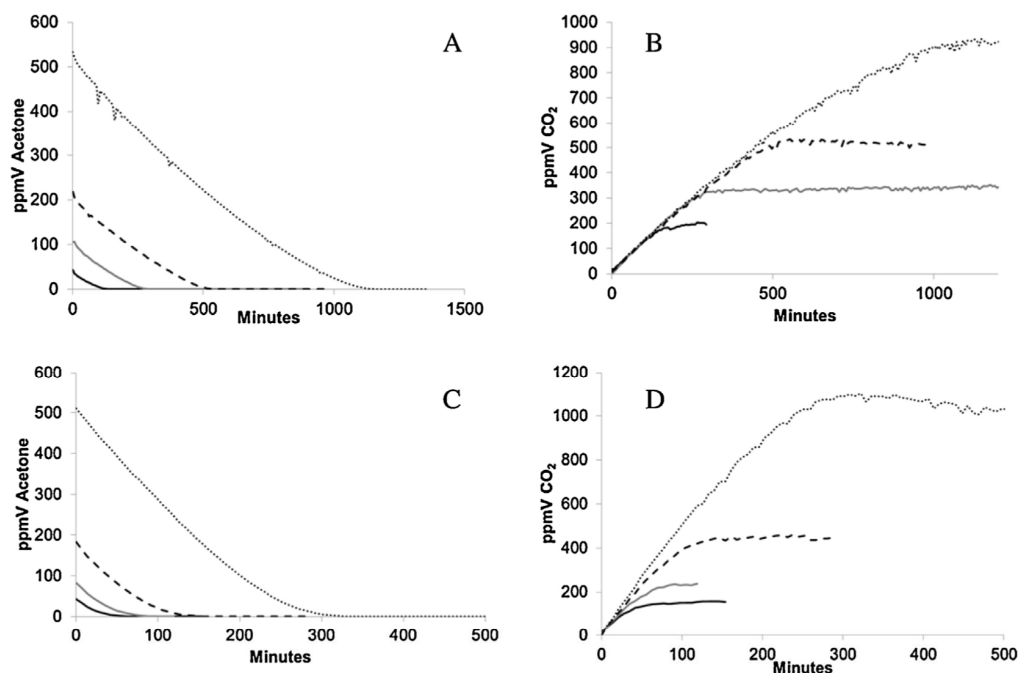


Fig. 4. (A) Acetone concentration against time and (B) CO₂ concentration against time with the irradiated pure TiO₂ microfibers; (C) acetone concentration against time and (D) CO₂ concentration against time with the expanded Quartzel® fibers. (black line 50 ppmV acetone, grey line 100 ppmV acetone, dashed line 200 ppmV acetone and dotted line 500 ppmV acetone); (20% RH, 9 mW cm⁻² at the central point of the reactor).

gathered Tables T1 and T2 (Supplementary information) and illustrated Fig. 5A and B. From the initial rates of acetone consumption and CO₂ production and from the integrated quantum flux, the quantum efficiency of the catalysts (*i.e.*, the number of moles of

acetone degraded (Φ_{acetone}) or of CO₂ formed (Φ_{CO_2}) divided by the number of emitted photons) could be calculated (Tables T2 and T3, Fig. S6, Supplementary information). The ratio of these

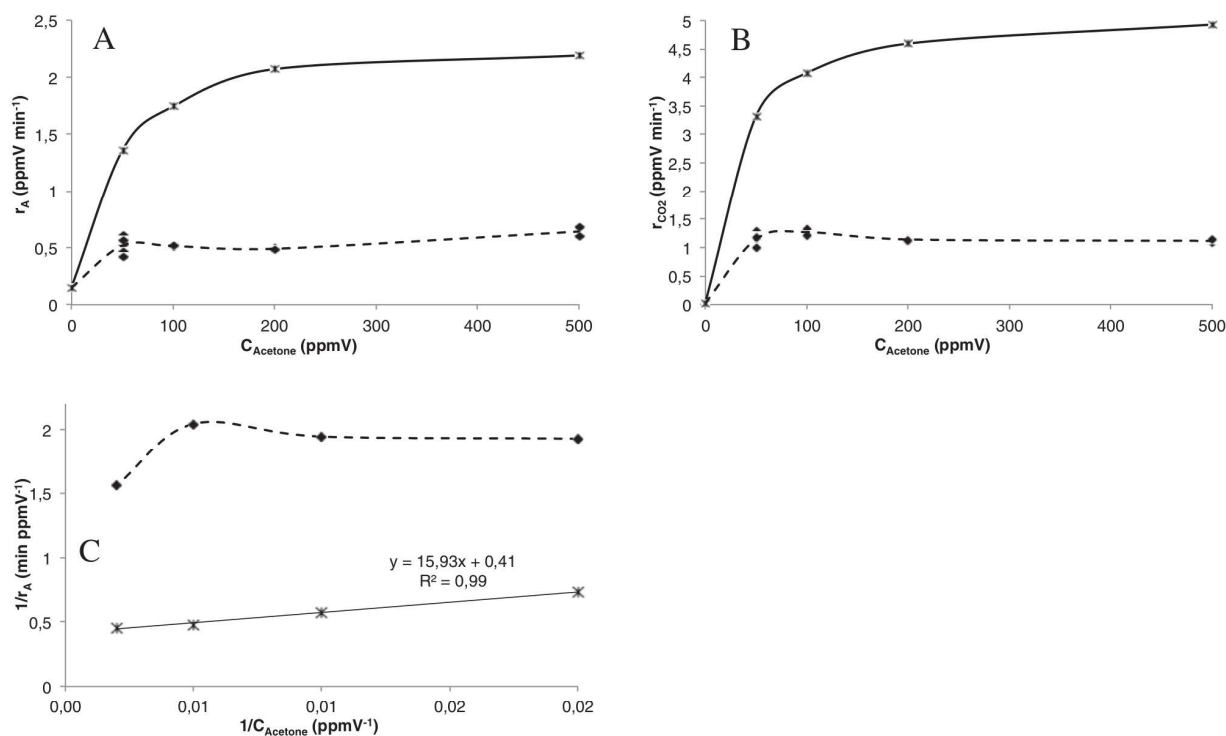


Fig. 5. (A) Initial rate of acetone degradation (r_A); (B) initial rate of CO₂ formation (r_{CO_2} vs acetone initial concentration C) inverse of initial rate of acetone degradation vs. inverse of acetone concentration with pure TiO₂ microfibers (full diamonds, dotted line) and with expanded Quartzel® fibers (*, full line) (20 g m⁻² in both cases) (20% RH, 9 mW cm⁻² at the central point of the reactor).

two values gives an estimate of the mineralization yield during time $t_{1/2}$.

3.3. Reaction rate form

According to a previous acetone oxidation study by Ollis [43] and Maudhuit [33] in a similar recirculating loop (containing a monolith coated with 13.8 g of TiO₂ as photocatalytic media in the former case and 3.75 g or 400 cm² of Quartzel[®] media in the latter one), the acetone degradation rate r_A followed a simple Langmuir–Hinshelwood rate form (Eq. (2))

$$r_A = -\frac{kKC}{1+KC} \quad (2)$$

with k the acetone L–H reaction rate constant, K the absorption equilibrium constant, C the acetone gas phase concentration and r_A the acetone reaction rate, taking care of using initial values of C and r_A to avoid any interference with possible by-products. A linear plot of r_A^{-1} versus C^{-1} is often obtained that gives the Langmuir absorption equilibrium constant K and k the L–H rate constant.

Plots of reaction rate vs. initial concentration showed contrasting behaviors for the two photocatalysts. The Quartzel[®] data showed a strong variation of rate with concentration (Fig. 5A), and a plot of inverse rate vs. inverse concentration was linear (Fig. 5C), demonstrating a good fit to a Langmuir–Hinshelwood inverted rate form (Eq. (3)):

$$\frac{1}{r_A} = \frac{1}{kK} \frac{1}{C} + \frac{1}{k}$$

The reciprocal plot intercept gave $k = 1/0.41 = 2.44$ ppmV min⁻¹ and from the slope, $K = 1/(k \times \text{slope}) = 0.026$ ppmV⁻¹. The latter value compares well with prior results for photocatalyzed oxidative destruction of acetone over P25 powder ($K = 0.0179$ ppmV⁻¹) [42] and P25 coated ceramic monoliths ($K = 0.0297$ ppmV⁻¹) [43]. The similar K values for Quartzel[®] and P25 suggest a similar mixed composition for Quartzel[®], even if due to industrial confidentiality, the exact composition of Quartzel[®] fibers cannot be disclosed, mainly its TiO₂ crystal structure (although probably close to that of Evonik P25 [34,46]).

In contrast to the Quartzel[®] results, the TiO₂ microfiber catalyst showed nearly a zero order dependence of rate on initial concentration (Fig. 5A and C). We note that our TiO₂ microfibers consist of anatase (85–90%) with a minor component of brookite (10–15%), whereas P25 is an anatase/rutile mixture. At low (50 ppmV) and high (500 ppmV) acetone concentration, the Quartzel[®] catalyst was about 3 and 4 times, respectively, as active as our microfibers at 20% relative humidity (Fig. 5A), but was equally active at about 60% RH (see later).

The carbon dioxide generation rates (Fig. 5B) reflected exactly the same kinetic form as found for the reactant rates, namely a Langmuir–Hinshelwood form for Quartzel and a zero order form for the TiO₂ microfiber catalyst.

3.4. Leaks

Atmospheric air contains 0.03% CO₂, thus 300 ppmV CO₂. Any adventitious apparatus leaks could therefore add CO₂ to the overall reactor inventory whenever the reactor CO₂ level was less than 300 ppmV. Above this concentration, the CO₂ leaks would be from the inside to the outside of the reactor, which means that the amount of CO₂ produced would now be underestimated. See for instance the slight downward trend in CO₂ data vs. time for 200 ppmV acetone on microfibers and 500 ppmV acetone for Quartzel[®] in Fig. 4B and D. Accordingly in the following, the calculated errors due to CO₂ leaks are maxima values at CO₂ concentrations >300 ppmV.

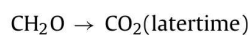
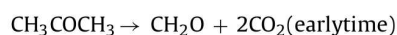
The CO₂ generation rate found in the dark represented leaks and/or desorption of adsorbed CO₂ due to heating by the LED sources. The initial formation rates of “dark” CO₂ were 0.144 and 0.173 ppmV min⁻¹ for the Quartzel[®] and TiO₂ microfibers, respectively (Tables T1 and T2, Supplementary information). With the lab-made TiO₂ fibers, at 100 min of irradiation with acetone, the amount of produced CO₂ was always 113 ppmV (Fig. 4B) and leaks could thus account for 15% of total CO₂. With the commercial fibers, at 100 min, the amount of produced CO₂ was in the range 150–500 ppmV (Fig. 4D) and leaks could account for 10 to 3% of total CO₂. At the highest concentration (500 ppmV), 1100 and 300 min were required for total acetone degradation for the Quartzel[®] and lab-made fibers respectively, and leaks accordingly accounted at maximum for 4 and 20% of total CO₂.

Additional CO₂ could come from desorption of weakly adsorbed CO₂ when the photocatalyst fibers were illuminated, and/or oxidation of residual carbon. However, the initial 20 h illumination treatment for all catalysts should have fully oxidized any carbonaceous contamination.

3.5. Carbon balances

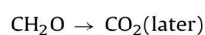
Carbon balances may reveal reaction pathways, as well as the initial presence of carbonaceous species (e.g., adsorbed organic residues) and air leaks.

Total oxidation of acetone will produce 3 mols CO₂ per mol acetone converted. However, the ratio of measured initial reaction rates was only 2.31 mols CO₂ produced per mol acetone converted for the Quartzel[®] catalyst. Similarly, the TiO₂ microfiber catalyst showed an average of 2.35 mols CO₂ per mol acetone converted at the three lowest concentrations with a significant drop to 1.75 at 500 ppmV acetone concentration (probably due to CO₂ underestimation at these high CO₂ concentrations, see above). The reaction pathway including formaldehyde as a volatile intermediate, as shown below, may rationalize these initial CO₂ generation rates:



This pathway predicts that early time data would yield two CO₂ molecules per acetone converted, as observed here over both Quartzel[®] and TiO₂ microfibers.

In a similar vein, Sauer and Ollis [43] earlier explored conversion of acetaldehyde to CO₂, finding release of a single volatile species, formaldehyde (CH₂O), which subsequently mineralized. Thus their apparent pathway was



which would have provided initial ratios of CO₂ generation rates to acetaldehyde conversion rate of unity, lower than the expected eventual stoichiometric ratio of 2.

3.6. Total CO₂

A total carbon balance compares the final CO₂ level measured against the CO₂ expected from total mineralization of the initial acetone. From the data of Fig. 4A–D, we calculated the expected final CO₂ level and the actual CO₂ level measured (Table 1). The errors were estimated by multiplying the rate of CO₂ leaks by the required time for total acetone degradation in each case (overestimated error values at CO₂ concentrations >300 ppmV). For

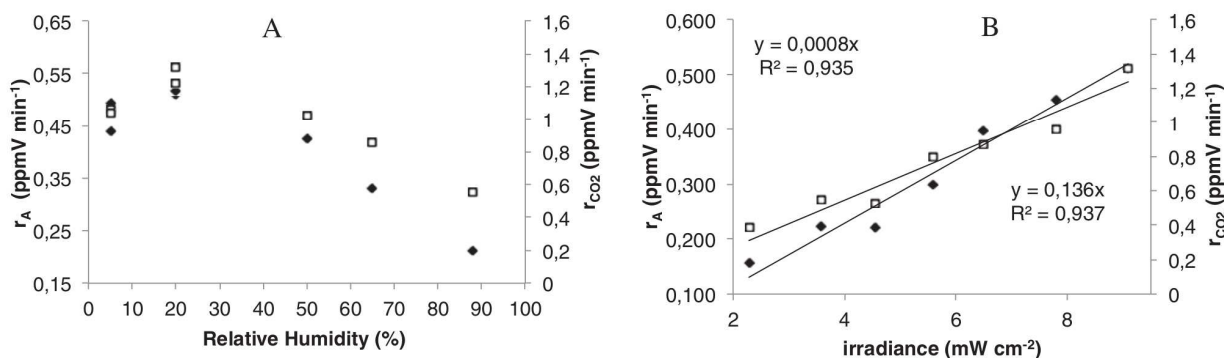


Fig. 6. Initial rate of acetone degradation (r_A , full diamonds) and initial rate of CO_2 formation (r_{CO_2} , empty squares) with pure TiO_2 microfibers; (A) at different % RH at 9 mW cm^{-2} at the central point of the reactor; (B) at different irradiance at 20% RH (starting with 100 ppmV acetone in all cases).

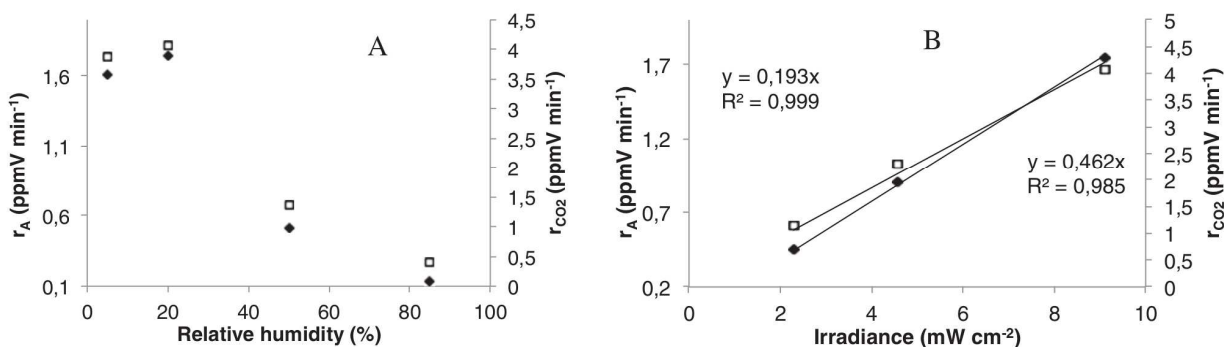


Fig. 7. Initial rate of acetone degradation (r_A , full diamonds) and initial rate of CO_2 formation (r_{CO_2} , empty squares) with expanded Quartzel[®] fibers; (A) at different % RH at 9 mW cm^{-2} at the central point of the reactor; (B) at different irradiance at 20% RH (starting with 100 ppmV acetone in all cases).

Table 1

Expected and actual concentration of carbon dioxide produced upon total acetone degradation on irradiated lab-made TiO_2 and Quartzel[®] fibers. Data taken from Fig. 4A–D (and Tables T2 and T3, Supplementary information). See text.

Initial acetone (ppmV)	Carbon dioxide (ppmV)				
	Expected	Pure TiO_2 microfibers		Quartzel [®] fibers	
Nominal		Actual	Extra	Actual	Extra
50	150	202 ± 17	+52	150 ± 7	0
100	300	330 ± 35	+30	230 ± 12	-70
200	600	530 ± 87	-70	440 ± 17	-160
500	1500	1100 ± 190	-400	1100 ± 43	-400

the microfibers, these calculations showed that the observed values were less than the expected CO_2 level at 200–500 ppmV, but almost balanced at the lowest 50 and 100 ppmV initial concentrations. With Quartzel[®], the carbon balance was worse in the 100–500 ppmV range, even taking into account the error due to possible leaks, showing a final CO_2 level which is more or less double the initial acetone loading except at the lowest 50 ppmV concentration for which expected and actual CO_2 concentrations are similar.

3.7. Relative humidity and irradiance influence

Further experiments were carried out starting with 100 ppmV acetone and varying either the relative humidity at maximum irradiance (9 mW cm^{-2}) or varying the irradiance at 20% RH. The corresponding rates are gathered in Table T2 (Supplementary information) and in Fig. 6A and B for the pure TiO_2 fibers. Both r_A and r_{CO_2} increased to a maximum between 0 and 20% RH, and then decreased

by a factor 2.4 (acetone and CO_2) when increasing RH (Fig. 6A). Both rates linearly increased with the radiant flux (Fig. 6B).

With the expanded Quartzel[®] fibers (Fig. 7A and B), the influence of RH and radiant flux followed the same trends as the microfibers but with a higher sensitivity to % RH since from 20 to 85 % RH, the both rates decreased by a factor 10–13. The slope of the initial rates of CO_2 formation vs. radiant flux (Fig. 7B) was also steeper ($0.462 \text{ min}^{-1} \text{ mW}^{-1} \text{ cm}^2$) with Quartzel[®] than with the microfibers ($0.136 \text{ min}^{-1} \text{ mW}^{-1} \text{ cm}^2$). We noted that while Quartzel[®] is more active at 20% relative humidity, the two catalysts provide equal rates at about 60% RH (Figs. 6 and 7A).

For the lab-made microfibers and Quartzel respectively, the mean calculated quantum efficiency for acetone degradation Φ_{acetone} (100 ppmV initial concentration, 20% RH) was $1.1 \cdot 10^{-2}$ and $3.6 \cdot 10^{-2}$, while the quantum efficiency for CO_2 production Φ_{CO_2} was $2.5 \cdot 10^{-2}$ and $8.9 \cdot 10^{-2}$ (Table 2). The much stronger influence of relative humidity on Quartzel fibers was also obvious on the quantum efficiency (Tables T2 and T3, Fig. S6, Supplementary information).

3.8. Heptane and toluene

The next experiments were devoted to the compared heptane and toluene mineralization under 20% RH and with the maximum radiant flux (Fig. 8). With both media heptane was efficiently mineralized since starting from 100 ppmV heptane, almost 700 ppmV CO_2 was obtained, as expected from stoichiometry. The rates at 20% RH (Tables T2 and T3, Supplementary information) were still 4 to 5 times higher with Quartzel[®] (0.659 for heptane and $4.061 \text{ ppmV min}^{-1}$ for CO_2) than for the pure TiO_2 microfibers (0.133 min^{-1} for heptane and $0.908 \text{ ppmV min}^{-1}$ for CO_2). Similarly, the quantum efficiency for heptane degradation

Table 2

Calculated quantum efficiency of VOC degradation Φ_{VOC} and of CO_2 production Φ_{CO_2} under the following conditions: 100 ppmV initial VOC concentration except toluene (200 ppmV), 20% RH. All data are available in Supplementary information, Tables T2 and T3, Fig. S6.

Pollutant	Lab-made pure TiO_2 microfibers			Quartzel [®] fibers		
	Φ_{VOC} (10^{-2})	Φ_{CO_2} (10^{-2})	Ratio $\Phi_{\text{CO}_2}/\Phi_{\text{VOC}}$	Φ_{VOC} (10^{-2})	Φ_{CO_2} (10^{-2})	Ratio $\Phi_{\text{CO}_2}/\Phi_{\text{VOC}}$
Acetone	1.03	2.56	2.5	3.51	8.19	2.3
Heptane	0.27	1.83	6.8	1.33	8.19	6.2
Toluene ^a	0.24	0.93	3.9	0.10	0.28	2.6

^a Second lower step of the reaction. See text.

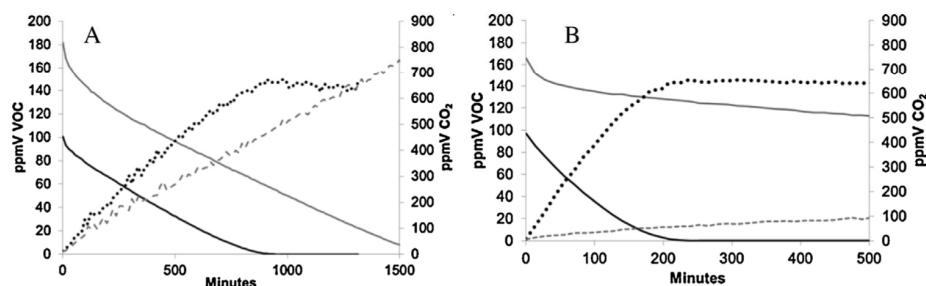


Fig. 8. Concentration of heptane (C_0 100 ppmV, black line), toluene (C_0 200 ppmV, grey line) and CO_2 against time (dark dots with heptane and grey dashes with Toluene) with (A) pure TiO_2 microfibers; (B) expanded Quartzel fibers (20% RH, 9 mW cm^{-2}).

was calculated around 2.7×10^{-3} and 1.3×10^{-2} , while the quantum efficiency for CO_2 production was 1.8×10^{-2} and 8.2×10^{-2} for the TiO_2 microfibers and for Quartzel[®], respectively (Table 2). This meant that Φ_{CO_2} was 6.8 and 6.2 the quantum efficiency of heptane degradation Φ_{heptane} for each media, respectively, confirming an almost complete heptane mineralization in both cases. The results obtained with acetone and heptane thus lead to the higher efficiency of the Quartzel[®] fibers than the pure TiO_2 microfibers at 20% RH.

However, the degradation of toluene was found to be much slower on Quartzel[®] than on the TiO_2 microfibers. A clear change of the degradation rate was observed with both media: after a fast decrease of toluene degradation during the first 50–100 min, the rate slowed down to a higher extent with the commercial fibers. A prior study [47] of the photocatalytic oxidation of toluene observed catalyst deactivation for high toluene levels ($>200 \text{ mg m}^{-3}$ or 50 ppmV). Relative to heptane (also 7 carbon atoms), almost no CO_2 was produced from toluene with the Quartzel[®] fibers after 70 min ($0.139 \text{ ppmV min}^{-1}$ *i.e.* the same rate as the CO_2 entrance from outside atmosphere), while the rate of CO_2 formation with the pure TiO_2 microfibers was still $0.462 \text{ ppmV min}^{-1}$ (twice less than with heptane). With the TiO_2 microfibers, Φ_{toluene} in the second step of the reaction is 2.4×10^{-3} (slightly smaller than that of heptane) while Φ_{CO_2} is 4 times higher, meaning a less complete mineralization than that of heptane. With the Quartzel fibers,



Figure 9. Expanded Quartzel[®] inside the reactor after irradiation in the presence of toluene for 500 min.

the corresponding second-step quantum efficiencies were much lower (1.1×10^{-3} and 2.8×10^{-3} indicating a lower mineralization, Table 2). The picture of the Quartzel[®] fibers after toluene degradation (only 50% achieved after 1200 min irradiation) showed a yellowed media displaying some darkened lumps accounting for its loss of activity (Fig. 9). The media recovered its initial color, form and activity only after extensive (48 h) irradiation in the reactor with clean air at 20% RH. During this step, GC analysis could not detect any volatile by-product, probably due to their very slow release during this reconditioning step. On the other hand, the pure TiO_2 fibers remained uncolored and were able to degrade all the toluene within 1500 min, without sign of deactivation (continuous CO_2 increase).

4. Discussion

The aim of this study was to confirm the efficiency of lab-extruded pure TiO_2 microfibers for VOCs mineralization in a suitable recirculating flow-through reactor where the fibers could be laid out as a soft mat. Their efficiency was compared to that of a commercial photocatalytic media Quartzel[®], made of TiO_2 coated quartz fibers, under strictly identical conditions, especially regarding light transmission by the two media. Under our experimental conditions, VOC adsorption on the media in the dark could not actually be determined and irradiation began after 10 min of flux equilibration in the dark.

One of the main results of these experiments is that lab-made- TiO_2 fibers were efficient for gas-phase mineralization of acetone, heptane and toluene and that they could be used repeatedly without any loss of activity, only flushing the reactor with fresh humid air after each irradiation.

For both fiber types, the kinetics was essentially zero order in acetone, consistent with the claim that the surface was nearly fully covered by acetone. CO_2 evolution was observed with both types of fibers, accounting for an almost complete acetone mineralization. With our fibers, the rate of CO_2 evolution was shown to be independent of initial acetone concentration, consistent with our claim of complete surface coverage for the acetone range of 50–500 ppmV used here. With both fibers, the rate of acetone degradation r_A or the quantum efficiency of acetone degradation Φ_{acetone} and the rate

of CO₂ formation r_{CO_2} or the quantum efficiency of CO₂ production Φ_{CO_2} were maximum at 20% RH and then decreased for higher RH, in agreement with previous results [48,49,45]. At 20% RH, both r_A , Φ_{acetone} , r_{CO_2} and Φ_{CO_2} were 3–4 times higher with Quartzel[®] than with lab-made TiO₂ fibers, while at 60% RH the rates and quantum efficiencies were equal, reflecting the lower water sensitivity of our microfibers vs. Quartzel.

Last, the reaction rates should vary with the light intensity I as I^α with $\alpha = 1$ at low intensities and $\alpha = 0.5$ at high values [42]. With both types of fibers, we obtained a satisfactory linear correlation of r_A or r_{CO_2} with I (Figs. 6 and 7B), implying that $\alpha = 1$. This result means that the reaction behaves in both cases in the low irradiance regime from 2 to 9 mW cm⁻².

The reaction rate and quantum efficiency of heptane degradation, and the initial rate and quantum efficiency of CO₂ formation were once again 4–5 times higher with the Quartzel[®] fibers than with the lab-made TiO₂ fibers. With heptane however almost 100% mineralization yields were observed in both cases assuming that each molecule of heptane should give 7 molecules of CO₂. The much lower reaction rates, quantum efficiencies and poor mineralization yield obtained with the Quartzel[®] fibers for toluene degradation, together with their strong yellow color after irradiation was striking and implied a very fast poisoning of these fibers by the adsorbed reaction by-products usually observed (benzaldehyde, benzoic acid, and several aliphatic aldehydes and carboxylic acids) [47,50–52]. From the CO₂ formation curve of the lab-made TiO₂ fibers, which showed a continuous linear increase, it could be concluded that the mineralization of toluene could be completely achieved after extensive irradiation since after 1500 min the CO₂ level corresponded to half of the stoichiometric expectation.

To summarize, it may be concluded from our results that the behavior of both types of fibers for VOCs and water adsorption was completely different, in spite of a similar specific surface area in both cases: 110 m² g⁻¹ against 120 m² g⁻¹. This conclusion was also achieved when comparing the toluene or ethylene removal efficiency obtained on different TiO₂-based catalysts [53,54]. The Quartzel fibers were very sensitive to acetone adsorption since a Langmuir–Hinshelwood mechanism was satisfactorily modeled. They were also more sensitive to competitive water adsorption when increasing % RH in agreement with a recent study [33]. The TiO₂ microfibers were more efficient for the degradation of adsorbed high molecular weight aldehydes and carboxylic acids in the case of toluene. In other words, the pure TiO₂ lab-extruded fibers appear to be less sensitive to water, aldehydes and other by-products adsorption during the photocatalytic process, improving their efficiency relative to the commercial fibers under more severe conditions. These differences can tentatively be accounted for by the composition of the fibers (pure TiO₂ vs. Quartz coated TiO₂, anatase phase with small amount of brookite for the pure TiO₂ fibers) and by their structural parameters (fibers diameter and roughness, micro/mesoporosity, point of zero charge), even if to the best of our knowledge, some of these data are not available for Quartzel[®] fibers. The synergetic effects of several factors such as crystal phase, crystallinity, surface area-to-volume ratio and photon conversion efficiency of mesoporous titania microspheres was previously shown to influence the photocatalytic performance for toluene degradation [55]. It can be tentatively assumed that the mesoporous TiO₂ fibers, with a characteristic mesoscale roughness promote a confinement effect of toluene and of its adsorbed by-products inside the nanometric channels of the mesostructure, favoring their mineralization [53]. This effect would no longer hold in the case Quartzel[®] fibers made of deposited TiO₂ particles, which are very quickly deactivated by the adsorbed intermediate carboxylic acids and aldehydes. In the case of acetone and heptane, probably less adsorbed intermediates are formed and this confinement effect is no longer worth: reaction rates are governed

by complex competitive adsorption effects of VOCs and water at this intermediate relative humidity (20% RH) [33]. Further studies, out of the scope of the present work, with heptane and toluene at various concentrations and different relative humidity would be necessary to address these issues.

5. Conclusion

This work was carried out to compare, under strictly identical conditions, the kinetics of VOCs mineralization of lab-extruded pure TiO₂ fibers prepared under easily scalable conditions with those of a commercial photocatalytic media from Saint-Gobain Quartzel[®]. A flow-through recirculating reactor loop with variable LEDs irradiation at 365 nm was specially designed. With such a setup, the mass transfer and the light flux were optimized.

Both types of fibers were very efficient for acetone and heptane degradation with high mineralization yields. At 20% RH, the reaction rate constants were higher with the commercial media, whereas at 60% the catalysts displayed equal activity for acetone conversion. Toluene mineralization was much faster on these lab-made fibers than on Quartzel[®], which was more sensitive to poisoning by reaction by-products. These results evidence a clear difference in the VOCs, water and polar by-products adsorption between these two kinds of fibers.

All the experiments were carried out in a continuous recycle mode. These newly developed fibers can be produced at an industrial scale with a proven efficiency for VOCs degradation and mineralization. Since they are less sensitive to humidity than the commercial fibers, they could be most useful under actual ambient air conditions at higher RH (between 60 and 80 %). Moreover, even if they are brittle, these fibers do not loose TiO₂ particles as experienced with Quartzel[®] fibers. These fibers thus present a good alternative to other commercially available photocatalytic media for gas phase purification. They could possibly be woven for diversifying their applications.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.05.015>

References

- [1] S. Laufs, G. Burgeth, W. Duttlinger, R. Kurtenbach, M. Maban, C. Thomas, P. Wiesen, J. Kleffmann, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 2341–2349.
- [2] Y. Paz, *Appl. Catal. B Environ.* 99 (2010) 448–460.
- [3] B. Sánchez, M. Sánchez-Muñoz, M. Muñoz-Vicente, G. Cobas, R. Portela, S. Suárez, A.E. González, N. Rodríguez, R. Amils, *Chemosphere*. 87 (2012) 625–630.
- [4] W.-K. Jo, K.-H. Park, *Chemosphere*. 57 (2004) 555–565.
- [5] A.H. Aissa, E. Puzenat, A. Plassais, J.-M. Herrmann, C. Haehnel, C. Guillard, *Appl. Catal. B Environ.* 107 (2011) 1–8.
- [6] C. Aprile, A. Corma, H. García, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 769–783.
- [7] W. Li, Z. Wu, J. Wang, A.A. Elzatahry, D. Zhao, *Chem. Mater.* 26 (2014) 287–298.
- [8] R. Liu, Y. Ren, Y. Shi, F. Zhang, L. Zhang, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1140–1146.
- [9] P. Innocenzi, L. Malfatti, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 4198–4216.
- [10] D.G. Shchukin, D.V. Sviridov, *J. Photochem. Photobiol. C-Photochem. Rev.* 7 (2006) 23–39.
- [11] S. Madhugiri, B. Sun, P.G. Smirniotis, J.P. Ferraris, K.J. Balkus Jr., *Micropor. Mesopor. Mater.* 69 (2004) 77–83.
- [12] W. Nuansing, S. Ninmuang, W. Jareenboon, S. Maensiri, S. Seraphin, *Mater. Sci. Eng. B*. 131 (2006) 147–155.
- [13] R.A. Caruso, J.H. Schattka, A. Greiner, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1577–1579.
- [14] Y. Lei, L.D. Zhang, G.W. Meng, G.H. Li, X.Y. Zhang, C.H. Liang, et al., *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1125–1127.
- [15] B. Xiang, Y. Zhang, Z. Wang, X.H. Luo, Y.W. Zhu, H.Z. Zhang, D.P. Yu, *J. Phys. Appl. Phys.* 38 (2005) 1152.
- [16] D. Li, Y. Xia, *Nano Lett.* 3 (2003) 555–560.
- [17] B. Vigolo, A. Pénicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, P. Poulin, *Science* 290 (2000) 1331–1334.

- [18] N. Kinadjian, M.-F. Achard, B. Julián-López, M. Maugey, P. Poulin, E. Prouzet, R. Backov, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 3994–4003.
- [19] L. Biette, F. Carn, M. Maugey, M.-F. Achard, J. Maquet, N. Steunou, J. Livage, H. Serier, R. Backov, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2970–2974.
- [20] H. Serier, M.-F. Achard, O. Babot, N. Steunou, J. Maquet, J. Livage, C.M. Leroy, R. Backov, *Adv. Funct. Mater.* 16 (2006) 1745–1753.
- [21] J. Dexmer, C.M. Leroy, L. Binet, V. Heresanu, P. Launois, N. Steunou, C. Coulon, J. Maquet, N. Brun, J. Livage, R. Backov, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5541–5549.
- [22] C.M. Leroy, M.-F. Achard, O. Babot, N. Steunou, P. Massé, J. Livage, L. Binet, N. Brun, R. Backov, *Chem. Mater.* 19 (2007) 3988–3999.
- [23] N. Brun, C.M. Leroy, J. Dexmer, H. Serier, F. Carn, L. Biette, R. Backov, *Comptes Rendus Chim.* 13 (2010) 154–166.
- [24] N. Kinadjian, M. Le Behec, T. Pigot, F. Dufour, O. Durupthy, A. Bentaleb, et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* (2012) 5350–5359.
- [25] N. Kinadjian, M. Le Behec, C. Henrist, E. Prouzet, P. Poulin, W. Neri, E. Prouzet, S. Lacombe, R. Backov, *Adv. Eng. Mater.* 17 (2015) 36–44.
- [26] N. Kinadjian, M. Le Behec, C. Henrist, E. Prouzet, S. Lacombe, R. Backov, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 11211–11218.
- [27] R. Backov, P. Poulin, W. Neri, N. Kinadjian, M. Le Behec, S. Lacombe, Procédé de préparation de fibres macroscopiques de dioxyde de titane par extrusion unidirectionnelle continue, fibres obtenues et applications, application FR (2014), 1452984 03/04/2014.
- [28] D. Avnir, M. Jaroniec, *Langmuir* 5 (1989) 1431–1433.
- [29] E. Prouzet, C. Boissière, S.S. Kim, T.J. Pinnavaia, *Micropor. Mesopor. Mater.* 119 (2009) 9–17.
- [30] L. Szatmáry, J. Šubrt, V. Kalousek, J. Mosinger, K. Lang, *Catal. Today* 230 (2014) 74–78.
- [31] S. Kim, S.K. Lim, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 16–20.
- [32] H. Destailhats, M. Sleiman, D.P. Sullivan, C. Jacquiod, J. Sablayrolles, L. Molins, *Appl. Catal. B Environ.* 128 (2012) 159–170.
- [33] A. Maudhuit, C. Raillard, V. Héquet, L. Le Coq, J. Sablayrolles, L. Molins, *Chem. Eng. J.* 170 (2011) 464–470.
- [34] J.P. Rivière, P. Sargood, L. Molins, Media for Photocatalytic Filter, Saint-Gobain Quartz SAS (2010), US 2012/0063958 A1.
- [35] D. Vione, C. Minero, V. Maurino, M.E. Carloti, T. Picatotto, E. Pelizzetti, *Appl. Catal. B Environ.* 58 (2005) 79–88.
- [36] R.J. Brandi, M.A. Citroni, O.M. Alfano, A.E. Cassano, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 979–985.
- [37] Q. Peng, B. Kalanyan, P.G. Hoertz, A. Miller, D.H. Kim, K. Hanson, L. Alibabaei, J. Liu, T.J. Meyer, G.N. Parsons, J.T. Glass, *Nano Lett.* 13 (2013) 1481–1488.
- [38] M.J. Riley, B. Williams, G.Y. Condon, J. Borja, T.M. Lu, W.N. Gill, J.L. Plawsky, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 74904, <http://dx.doi.org/10.1063/1.3699370>
- [39] W. Choi, S.J. Hong, Y.-S. Chang, Y. Cho, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 4810–4815.
- [40] J. Taranto, D. Frochet, P. Pichat, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 6229–6236.
- [41] G. Vincent, P.M. Marquaire, O. Zahraa, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 197 (2008) 177–189.
- [42] J. Peral, D.F. Ollis, *J. Catal.* 136 (1992) 554–565.
- [43] M.L. Sauer, D.F. Ollis, *J. Catal.* 149 (1994) 81–91.
- [44] M. Bettoni, P. Candori, S. Falcinelli, F. Marmottini, S. Meniconi, C. Rol, G.V. Sebastiani, *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 268 (2013) 1–6.
- [45] A.V. Vorontsov, E.N. Kurkin, E.N. Savinov, *J. Catal.* 186 (1999) 318–324.
- [46] A. Piscopo, D. Robert, C. Marzolin, J.V. Weber, *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (2000) 683–684.
- [47] Y. Luo, D.F. Ollis, *J. Catal.* 163 (1996) 1–11.
- [48] S.B. Kim, *Appl. Catal. B Environ.* 35 (2002) 305–315.
- [49] T.N. Obee, R.T. Brown, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 1223–1231.
- [50] M.C. Blount, J.L. Falconer, *Appl. Catal. B Environ.* 39 (2002) 39–50.
- [51] M. Lewandowski, D.F. Ollis, *Appl. Catal. B Environ.* 45 (2003) 223–238.
- [52] J. Mo, Y. Zhang, Q. Xu, Y. Zhu, J.J. Lamson, R. Zhao, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 570–576.
- [53] F. Bosc, D. Edwards, N. Keller, V. Keller, A. Ayral, *Thin Solid Films.* 495 (2006) 272–279.
- [54] X. Wang, J.C. Yu, C. Ho, Y. Hou, X. Fu, *Langmuir.* 21 (2005) 2552–2559.
- [55] Y. Feng, L. Li, M. Ge, C. Guo, J. Wang, L. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2 (2010) 3134–3140.

IV. Tissus bactéricides

Dans un monde où la pollution devient préoccupante pour la santé, de nombreux travaux de recherche sont actuellement consacrés au développement de matériaux hybrides innovants présentant de nouvelles fonctionnalités comme la détection, la protection ou le traitement de la pollution. Ainsi une attention particulière est portée sur des textiles « intelligents » possédant des propriétés spécifiques comme l'autonettoyance, la protection contre les UV, la protection contre des polluants ou la capacité à inactiver des contaminants biologiques. A ce titre, la photocatalyse et la photosensibilisation, avec leur capacité à émettre des espèces réactives de l'oxygène sous rayonnement lumineux, sont très intéressantes pour oxyder des composés chimiques, inactiver des bactéries ou détruire des cellules cancéreuses. Les champs d'application de ces matériaux concernent non seulement le confort quotidien des populations, le traitement de l'air et de l'eau mais également des applications médicales comme la préparation de champs opératoires stériles, l'application de compresses biocides ou la protection contre des armes chimiques^{71,99-106}.

Notre équipe a mis au point de nouveaux textiles de coton photoactifs sur lesquels du dioxyde de titane a été greffé. Pour exalter l'absorption visible, d'autres échantillons ont été préparés avec du TiO_2 couplé à un photosensibilisateur, l'antraquinone-2-carboxylique acide (AQ-COOH)¹⁰⁷. Ce sensibilisateur a été choisi non seulement en raison de son utilisation historique dans l'industrie textile comme agent de fixation de nombreux colorants mais également pour sa capacité à émettre de l'oxygène singulet¹⁰⁸ et de l'anion superoxyde¹⁰⁹. Ces matériaux se sont montrés très efficaces pour l'oxydation de composés soufrés et pour l'autonettoyance¹¹⁰. Cependant, leur capacité à inactiver des bactéries n'avait pas encore pu être démontrée. L'activité biocide des espèces réactives de l'oxygène est pourtant bien connue¹¹¹⁻¹¹⁴ c'est pourquoi, dans ce projet, nous nous sommes attachés à mettre au point une méthodologie robuste, basée sur la norme ISO/TC 206/SC permettant de mesurer l'inactivation bactérienne sous différentes conditions d'irradiance.

Les objectifs principaux de ce projet portaient sur :

- La mise au point d'une méthodologie permettant un dépôt et une récupération efficace de bactéries à la surface de l'échantillon.
- La mise au point d'une méthodologie d'exposition lumineuse sans effet direct sur la survie bactérienne et la qualification de cette exposition par mesures spectroradiométriques.
- La qualification d'une méthode de comptage en milieu liquide, basée sur la loi statistique du nombre le plus probable.
- La mesure d'efficacité de plusieurs textiles : tissu-Antraquinone (AQ@T), tissus- TiO_2 (TiO_2 @T) et tissus TiO_2 -antraquinone ($\text{TiO}_2/\text{AQ}@T$).

La méthodologie de dénombrement bactérien en milieu liquide¹¹⁵ présente plusieurs avantages quant à la méthode normalisée de dénombrement de colonies sur milieu gélosé (NF EN ISO 6887-6 pour les aliments et NF EN ISO 9308-1 pour les coliformes dans l'eau). La mesure est simplifiée, précise, reproductible et nécessite moins de consommables. D'autre part, sur milieu gélosé, il est convenu de parler du nombre de bactéries cultivables (CFU *Colony Forming Unit*) plutôt que du nombre de bactéries vivantes. En effet, il est connu que dans certaines conditions de stress, les bactéries peuvent être suffisamment affectées pour ne plus être capables de se multiplier sur milieu gélosé alors qu'après une étape de reviviscence en milieu tamponné, elles redeviennent capables de se multiplier¹¹⁶. L'utilisation de marqueurs fluorescents en cytométrie de flux¹¹⁷ ainsi que des méthodes de biologie moléculaire comme la qPCR (quantitative Polymerase Chain Reaction)^{118,119} permettent de mesurer le nombre de bactéries « viables » dans un échantillon. Bien que très rapides et robustes ces méthodes sont cependant coûteuses. Faute de consensus sur la méthode de

dénombrement il est dorénavant convenu de parler d'inactivation bactérienne plutôt que d'effet bactéricide. D'autre part, à l'instar des traitements antibiotiques, une grande interrogation porte actuellement sur les conséquences d'une inactivation partielle de bactéries par photocatalyse pour l'acquisition de résistances^{120,121}.

La méthode de dénombrement en milieu liquide présente l'avantage de laisser les bactéries dans un milieu nutritif tamponné où elles sont capables de se régénérer et donne donc un résultat proche de la réalité. Grâce à cette méthodologie, nous avons ainsi pu démontrer l'effet bactéricide contre *Pseudomonas fluorescens* sous rayonnement UVA des tissus TiO₂ et TiO₂-anthraquinone mais également l'action biocide, tout aussi efficace, des tissus TiO₂-anthraquinone sous rayonnement visible. Ces résultats très intéressants se poursuivent actuellement par la mesure des espèces réactives de l'oxygène impliquées dans cette inactivation bactérienne. Cette méthodologie développée au cours de ce projet est également utilisée dans le cadre du projet Desinfix, soutenu par l'Agglomération Côte Basque Adour (ACBA), sur la mise au point d'un nouveau système de traitement par l'acide performique des eaux usées. Elle sera prochainement appliquée au projet Funpolysurf, soutenu par l'ANR, sur le développement de surfaces polymères fonctionnalisées avec des photosensibilisateurs.



Bactericidal activity under UV and visible light of cotton fabrics coated with anthraquinone-sensitized TiO₂

R. Rahal^{b,1}, M. Le Behec^a, R. Guyoneaud^a, T. Pigot^a, H. Paolacci^a, S. Lacombe^{a,*}

^a UMR CNRS 5254, IPREM, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 Avenue Président Angot 64053 Pau cedex 09, France

^b KAUST Catalysis Center (KCC), King Abdullah University of Science and Technology (KAUST), Thuwal 23955-6900, Saudi Arabia

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 June 2012

Received in revised form

21 September 2012

Accepted 3 October 2012

Available online 23 November 2012

Keywords:

Bactericidal fabrics

Photocatalysis

Dye-sensitized TiO₂

Anthraquinone

UVA

Visible light

ABSTRACT

This study describes a method derived from ISO/TC 206/SC specifications to assess the bactericidal activity against a bacterial strain, *Pseudomonas fluorescens*, of various photocatalytic fabrics, under UVA and filtered visible light. The experimental method allowed the accurate quantification of bacteria survival on photoactive surfaces and films under UVA and UV-free visible irradiation.

Cotton fabrics coated with TiO₂, anthraquinone or anthraquinone-sensitized TiO₂ display a significant bactericidal efficiency. TiO₂-coated fabrics are very efficient against *P. fluorescens* after 4 h UVA irradiation (bacteria survival below the detection limit). Under UVA-free visible light, anthraquinone-sensitized TiO₂ coated fabrics induced a significant bactericidal activity after 2 h irradiation, while anthraquinone alone-coated fabrics were not as efficient and TiO₂ coated fabrics were almost inefficient. These results show that although exhibiting a weak n-π* band in the 350–420 nm range, anthraquinone is a good candidate as an efficient visible light photosensitizer. A synergy effect between anthraquinone and TiO₂ was demonstrated. A possible reaction mechanism, involving a synergy effect for singlet oxygen formation with anthraquinone-sensitized TiO₂ is proposed to account for these results.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The development of (multi)-functionalized textiles with specific properties is a field of growing interest [1]. Photo-active textiles coated with TiO₂ display not only self-cleaning [2–15], UV-blocking [9,16], and photo-oxidative [17–22] properties, but they can also be used for their bactericidal properties [3,10,23]. Besides the most frequently studied photocatalytic textiles treated with a TiO₂-based coating, textiles producing singlet oxygen under irradiation due to incorporation of a photosensitizer (PS) also display interesting bactericidal [24–31] or detoxifying properties [32].

For the first series of textiles treated with a TiO₂ coating, one of the main drawbacks is related to the poor overlapping of the TiO₂ absorption spectrum with the solar emission spectrum, leading to a maximum activation of the modified textiles in the UVA range. On the contrary, PS-containing textiles are most often activated in the visible range. It should be emphasized that in the case of TiO₂-treated textiles, the oxidative and bactericidal properties are often ascribed to the formation of hydroxyl HO• radicals

[20,23,33,34], while in the case of PS-containing textiles, singlet oxygen is mainly involved [24–26,31,32]. In both cases membrane damages are expected.

In order to enhance the reactivity of TiO₂ in the visible range, several chemical modifications are possible: for example, doping with metal, preparing oxygen deficient TiO₂, doping TiO₂ with non-metal atoms (anion doping) and coupling with another narrow band-gap semi-conductor absorbing in the visible range or with a photosensitizer [35]. The coupling of TiO₂ with photosensitizers was shown to enhance the solution photocatalytic oxidation of 4-nitro-phenol [36–40], 4-chlorophenol [41–43], carbon tetrachloride and trichloroacetate [44], sulfide and thiosulfate ions [45], sulphur dioxide [46] and dyes [47,48]. In the gas phase, improved 2-propanol mineralization was observed under solar illumination with phthalocyanines doped TiO₂/SiO₂ thin films [49]. Visible light mediated degradation of gaseous trichloroethylene and dimethylsulfide was also reported on Eosin-y sensitized TiO₂ [50]. Most of these studies highlighted improved efficiencies under visible light, although some of them used unfiltered conventional sources with possibly remaining low amounts UVA.

In this paper, we analyzed the bactericidal effect on *Pseudomonas fluorescens* of cotton samples containing either TiO₂ or sensitized TiO₂ in order to increase its visible range efficiency. Sensitization was achieved through direct coupling of a sensitizer (anthraquinone 2-carboxylic acid or AQ-COOH) to a TiO₂ precursor, Ti(O-iPr)₄, [51] by an aqueous one-step process already described

* Corresponding author. Tel.: +33 0559 407 579/621.

E-mail addresses: raed.rahall@kaust.edu.sa (R. Rahal),

sylvie.lacombe@univ-pau.fr (S. Lacombe).

¹ now in

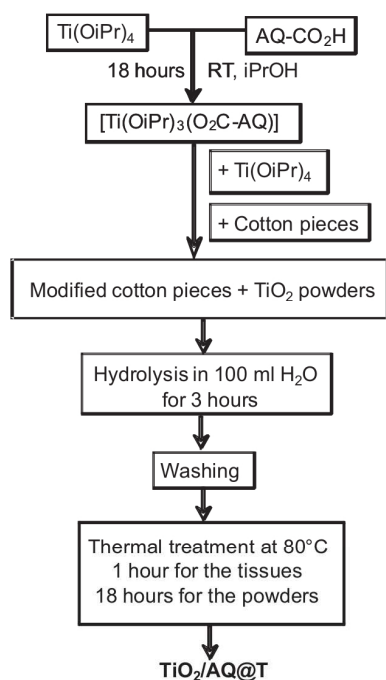


Fig. 1. Scheme of the synthesis of $\text{TiO}_2/\text{AQ}@T$.

by Rahal et al. [52]. The choice of this sensitizer (AQ-COOH) was based upon its common use in textile dyeing industry as a fixing tank agent for various usual dyes. Under industrial dyeing conditions, anthraquinone (AQ) is usually grafted to the fabrics by a reductive/oxidative process [53]. Moreover AQ is a well known PS, capable of producing singlet oxygen by energy transfer under irradiation [54]. Anthraquinone 2-sulfonate was also shown to produce superoxide radical anion $\text{O}_2^{\bullet-}$ by electron transfer [54,55] in addition with singlet oxygen [56,57]. The question of superoxide radical anion formation sensitized by AQ was raised [58–60], but should be possible considering the reduction potential of AQ and O_2 ($E_{\text{AQ}/\text{AQ}^{\bullet-}}^0 = -0.62 \text{ V}$ and $E_{\text{O}_2/\text{O}_2^{\bullet-}}^0 = -0.33 \text{ V}$ vs. SHE in CH_3CN respectively) [58,61,62]. We previously patented that anthraquinone alone, easily incorporated on cotton fabrics by an industrial reductive–oxidative process, could efficiently oxidize di-*n*-butylsulfide and that the treated cotton pieces had a slight bactericidal effect on natural contamination and *E. coli* when irradiated at 420 nm [63]. We later demonstrated that cotton fabrics coated by AQ-COOH-sensitized TiO_2 , besides noticeable self-cleaning properties, were able to oxidize alkyl sulfides to sulfoxides, but were inefficient for acetone mineralization under carefully filtered visible light ($\lambda > 420 \text{ nm}$). Mineralization of acetone was only achieved in low yields when UV wavelengths were not filtered. Under visible light, these results were assigned to an enhanced production of singlet oxygen with AQ-COOH-sensitized TiO_2 , without formation of the more reactive hydroxyl radical species, HO^\bullet [51]. Owing to these properties, we address the comparison of the bactericidal efficiencies against *P. fluorescens* of cotton fabrics coated with either commercial TiO_2 P25 (Evonik), lab-made TiO_2 , AQ-COOH-sensitized TiO_2 and AQ alone.

2. Experimental

The preparation (summarized in Fig. 1) and characterization of the coated fabrics was reported previously [51,63]. The key-step is the preparation of the precursor $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_3(\text{O}_2\text{C-AQ})]$ as a yellow-orange powder, obtained from the reaction between equimolar

amounts of $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ and anthraquinone-2-carboxylic acid (AQ-CO₂H) in isopropanol at room temperature. Hydrolysis of the solution ($[\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_3(\text{O}_2\text{C-AQ})] + \text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$) was performed without any organic solvent by adding it to boiling aqueous solution containing 0.01 equivalent of NBu_4Br per atom of titanium and 15 pieces of cotton (15 cm² each) under vigorous magnetic stirring. An immediate pale yellow precipitate appeared. After heating under reflux, the yellow tissues were removed and washed with water and ethanol, while the remaining suspension was centrifuged.

The fabrics were controlled just before use by Diffuse Reflectance UV Spectroscopy (DRUV) with a double beam Cary 5000 spectrophotometer equipped with an 11 cm diameter integrating sphere and a home-made sample holder.

2.1. Bacteria culture

P. fluorescens strain CIP 69.13T from the Pasteur Institute was used as a model of Gram negative rod shaped bacterium (recommendation from the GT5 working group of AFNOR B44A commission on photocatalysis).

Bacteria *P. fluorescens* were maintained on trypton soy agar (TSA) plates during 48 h at 25 °C. Three or five isolated colonies were removed from the plates and dispersed in 3 mL of sterile physiological water (8.9 g L⁻¹ NaCl). The absorbance of this suspension was measured at 600 nm with a spectrophotometer. A dilution was made to have an inoculum of bacteria with 0.1 absorbance at 600 nm, corresponding to 10⁸ bacteria mL⁻¹ (colony forming units) *P. fluorescens*. 100 μL of this inoculum was spread on the different textile pieces or directly in the re-suspension medium.

2.2. Photoreactor and light source

The experiment design was based on the ISO/TC 206/SC specifications. The textile pieces (2 cm × 2 cm) and the paper sheets were first sterilized with an autoclave (121 °C, 20 min). The glass parts of the assembly were sterilized just before use with ethanol.

A paper sheet (Wattman 3M) was placed on a Petri dish and 1 mL of sterile water was added in order to maintain enough humidity to prevent mortality. A sterile glass slide was applied on the wet paper and then the textile piece was placed on the center of the glass slide. The inoculum of bacteria was spread on the textile piece and then a sterile coverslip was added to ensure that the inoculum was well dispersed on the entire surface of textile piece. For the photocatalytic experiments, the Petri dishes were located in a thermo-regulated incubator at 25 °C where 4 fluorescent tubes (Philips Aquacoral TLD15W/03 or Sylvania F15W/Blacklight) with maximum emission at 350 or 420 nm, respectively were settled (Fig. S1, Supplementary Informations). A SolarScreen Natural 40 filter was adjusted on the Petri dishes when using visible light sources to eliminate UVA radiations. The light intensities were measured with a spectroradiometer Spectralight ILT900R on the grids where the Petri dishes were settled (1.1 and 2.4 mW cm⁻² UVA (250–380 nm) and filtered visible (380–790 nm), respectively). Under filtered visible light, only 0.023 mW cm⁻² UVA was measured with the spectroradiometer. The emission spectra of the lamps are displayed in Fig. S2 (Supplementary Informations), together with the irradiance at different positions on the grid. The lamps emission was uniform all over the lighted surface.

2.3. Procedure

Each experiment contained several controls to ensure the repeatability of the method and the starting concentration of the inoculums (about 10⁸ bacteria mL⁻¹). First, the amount of bacteria in each inoculum was measured by direct dilution of 100 μL in 10 mL of re-suspension medium. Second, a recovery test was

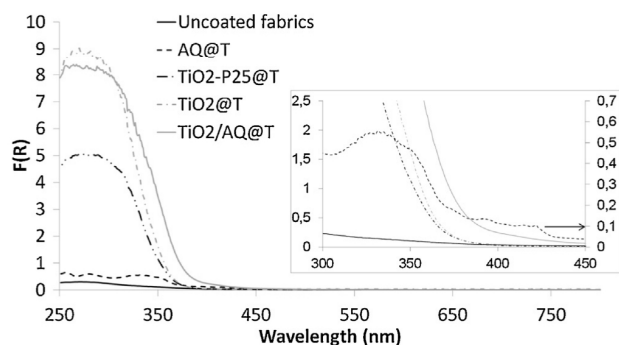


Fig. 2. Diffuse reflectance UV-vis. spectra of AQ@T, TiO₂@T and TiO₂/AQ@T (T stands for tissue).

made to ensure that the procedure to recover the survival bacteria from the textile pieces was quantitative. 100 μL of inoculum was spread on a control textile piece in the same conditions as previously described. The textile piece, the glass slide and the coverslip (all in contact with the bacteria) were immediately placed in a 50 mL tube containing 10 mL of re-suspension medium (trypton soy broth or TSB). The tube was shaken 20 times before counting the survival bacteria.

2.4. Counting method

To measure the bacteria survival, a liquid method was used to prevent them from the spreading stress on Petri dishes and to reduce the volume of wastes. This method (most probable number (MPN) method in liquid phase on a microplate [64]) is based on the limit dilutions with a statistical count (Mac Grady Table). To decrease the count limit, we used TSB as re-suspension medium instead of other medium with detergent. We controlled first that this medium was efficient to recover all the bacteria. By this re-suspension step, the initial concentration of bacteria was diluted by 100. Hence, in one microplate column, a concentration of bacteria between 10^2 and 10^9 bacteria mL^{-1} could be measured. Bacteria survival on each textile piece was counted twice and then the Mac Grady Table for 2 tubes was used. Each experiment was made in triplicate (3 textile pieces). We compared the MPN counting technique with the usual plate count technique (Fig. S3, Supplementary Informations). Our results validated the MPN method, more accurate and with smaller standard deviations than the count plate method. Moreover, the bacteria recovery after spreading on a textile piece was very close to the initial amount of bacteria in the inoculum and corroborated the accuracy of our method.

2.5. Homogeneity of the spreading technique

Footprints of textile pieces (Fig. S4, Supplementary Informations) were made to ensure that the bacteria were well dispersed on the fabrics: 100 μL of several dilutions (from 10^8 to 10^2 bacteria mL^{-1}) of *P. fluorescens* were spread on control textile pieces between one glass slide and one coverslip. The fabrics were then placed on a Petri dish with TSA. After several seconds of contact, the textiles were removed and the Petri dishes were incubated at 25 °C for 48 h. From the pictures of Fig. S4, it may be concluded that the bacteria deposit on the fabrics was homogeneous.

3. Results and discussion

The DRUV spectra of the coated fabrics are displayed in Fig. 2. As expected, the DRUV spectrum of crude cotton presented no absorption band in the UV-vis. range. The TiO₂@T and TiO₂-P25@T

samples displayed the characteristic cutoff around 380 nm, usually observed with TiO₂. The spectrum of AQ@T was characteristic of anthraquinone with a weak $n-\pi^*$ band at 425 nm and a more intense $\pi-\pi^*$ band at 350 nm. For TiO₂/AQ@T, the spectrum was dominated by the characteristic features of TiO₂, slightly shifted toward the visible range (up to 450 nm), due to the high amount of TiO₂ in these samples (molar ratio Ti/AQ = 60).

In the following, the bactericidal efficiency is given first as the raw determination of the surviving bacteria (in \log_{10} bacteria mL^{-1}), which gives an insight into the standard deviation of the measurements. The bacteria inactivation ratio, R may be represented as:

$$R = -\log \frac{c_t}{c_0}$$

with c_t and c_0 the number of bacteria in bacteria mL^{-1} after an irradiation time t and from the recovery test of each experiment respectively: the highest R corresponds to the most efficient bactericidal activity.

Our first experiments were devoted to the validation of the described method to assess the biocidal activity against *P. fluorescens* of cotton fabrics simply coated with commercial TiO₂ P25 (Fig. 3). At t_0 the recovery of bacteria from the fabrics with this experimental method was always satisfactory, when taking into account the standard deviation of the counting technique. It was also demonstrated that with uncoated fabrics (irradiated or not) or with TiO₂-P25@T in the dark, the recovery of surviving bacteria from the fabrics up to 6 h after incubation was good, with the sole exception of the uncoated fabrics after 6 h irradiation (probably due to drying of the medium during the irradiation). The main conclusion from these experiments was that after 4 h irradiation of TiO₂-P25@T, the maximum measurable activity is obtained, with the same result after 6 h. All the other experiments were then carried out for 2 h, since no possible discrimination could be made after 4 h and since a weak positive effect was observed with the uncoated fabrics under irradiation.

The results under UVA light are displayed in Fig. 4. For AQ@T, a slight bactericidal activity ($R > 1$) was noticed under irradiation relative to dark experiments, confirming our previous results with *E. coli* or natural contamination [63]. TiO₂@T, synthesized in the laboratory and different from TiO₂ P25 [51], showed no efficiency under UVA, consistent with previous results after 2 h with TiO₂-P25@T (Fig. 3). The sole sample for which a significant bactericidal activity was observed was TiO₂/AQ@T ($R > 3$).

The results under filtered (SolarScreen Natural 40 filter) visible light are displayed in Fig. 5. The slightly negative R values arose from different standard deviation between the controls in the dark. The control results with the uncoated fabrics show a slight bactericidal activity under irradiation ($R > 1$). The bactericidal activity with AQ@T under visible light was significant ($R > 2.5$) after 2 h, while TiO₂@T appeared to be much less efficient than AQ@T under visible light. The most efficient fabrics after 2 h under visible irradiation was TiO₂/AQ@T ($R > 4$ after 2 h).

To summarize, these results thus indicate that TiO₂-P25@T is very efficient against *P. fluorescens* under UVA irradiation, but that 4 h were needed under our conditions to get a number of surviving bacteria below the detection limit. Fabrics coated with AQ-COOH sensitized TiO₂, TiO₂/AQ@T, were significantly more efficient than TiO₂@T after 2 h irradiation under UVA. But the most important result is the high efficiency of TiO₂/AQ@T under carefully filtered visible light without any UVA emission.

We previously showed that several successive irradiations under visible light did not significantly modify the photo-oxidation efficiency of the fabrics against sulfides [51], while UVA irradiation led to their bleaching. We observed here that after the bactericidal tests under UVA or visible irradiation, discoloration of the fabrics

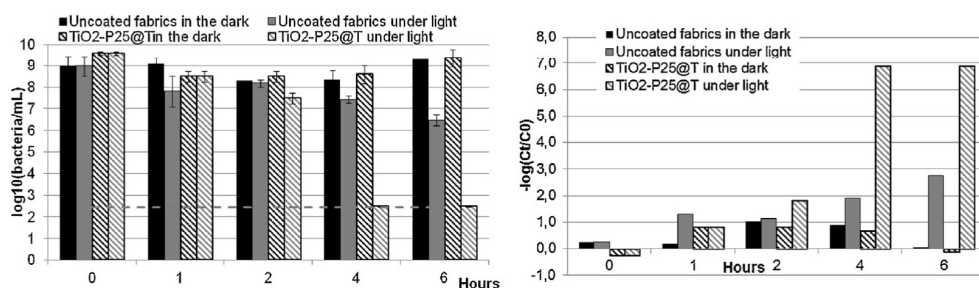


Fig. 3. *Pseudomonas fluorescens* inactivation by $\text{TiO}_2\text{-P25@T}$ under UVA irradiation during 1–6 h. The line at 2.45 log bacteria mL^{-1} is the limit under which the counting is no more possible.

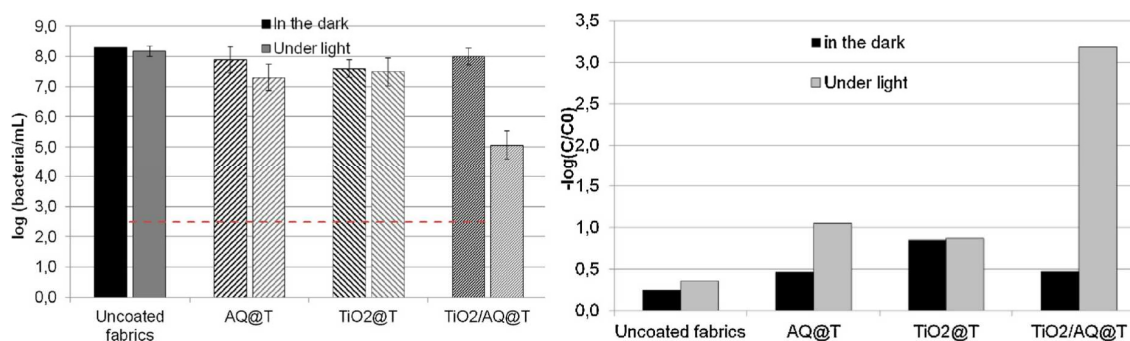


Fig. 4. *Pseudomonas fluorescens* inactivation by uncoated fabrics, AQ@T, $\text{TiO}_2\text{@T}$ and $\text{TiO}_2\text{/AQ@T}$ after 2 h in the dark or under UVA. The line at 2.45 log bacteria mL^{-1} is the limit under which the counting is no more possible.

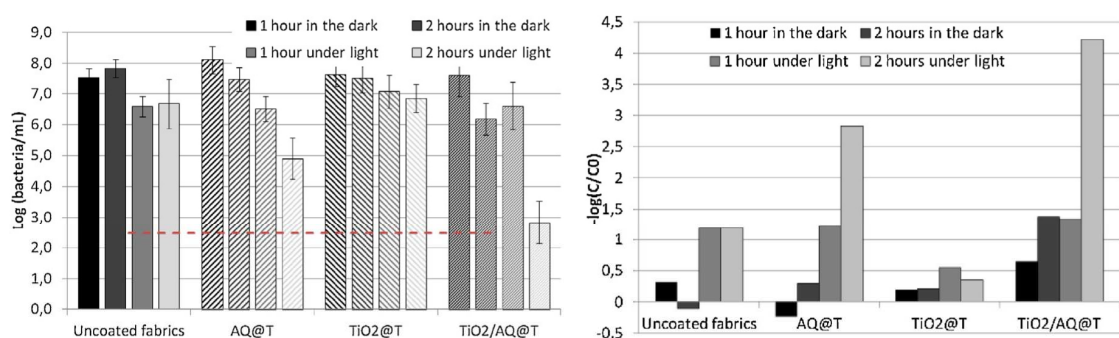


Fig. 5. *Pseudomonas fluorescens* inactivation by uncoated fabrics, AQ@T, $\text{TiO}_2\text{@T}$, $\text{TiO}_2\text{/AQ@T}$ and $\text{TiO}_2\text{/AQ@T}$ after 1 and 2 h in the dark or under filtered visible light. The line at 2.45 log bacteria mL^{-1} is the limit under which the counting is no more possible.

from light pink to colorless occurred. After recovery and new sterilization of the fabrics, we also noticed a decreased bactericidal efficiency during the second photocatalytic cycle.

These bactericidal experiments thus confirm our previous results on chemicals oxidation by the same fabrics [51]. It was shown that gaseous acetone mineralization could only be achieved in low yield under UVA with $\text{TiO}_2\text{-P25@T}$ (13%) and $\text{TiO}_2\text{-P25/AQ@T}$ (8%), with no mineralization at all under filtered visible light. On the other hand, oxidation of liquid di-*n*-butyl sulfide (DBS) deposited on the coated fabrics in sealed Petri dishes to di-*n*-butyl sulfoxide and -sulfone could be evidenced under visible light (Table 1): 98% oxidation of di-*n*-butyl sulfide was observed after 24 h irradiation with $\text{TiO}_2\text{/AQ@T}$, and only 65% with $\text{TiO}_2\text{@T}$ and 28% with AQ@T. The efficiency of $\text{TiO}_2\text{@T}$ under these conditions was attributed to unfiltered UV wavelengths with the used anti UV filter (0.4 mW cm^{-2} UVA under these conditions).

It may thus be concluded that the fabrics coated with AQ-COOH sensitized TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{/AQ@T}$, displayed oxidative properties under carefully filtered visible light: they were able to oxidize sulfides

to sulfoxides and sulfones and to kill very efficiently *P. fluorescens* within 2 h irradiation. In both cases, a synergy effect was observed relative to TiO_2 alone or AQ alone.

The results concerning AQ@T may be compared to the recent investigation by Zerdin and Scully [65], showing that polymers containing an AQ derivative exhibited a significant microbial inactivation under UVA irradiation. Our results confirm the bactericidal efficiency of AQ alone on cotton textiles under UVA, but mainly under visible light. Moreover, anthraquinone-sensitized

Table 1

Yield of solvent-free oxidation products upon 24 h irradiation at 420 nm at 20 °C of modified cotton fabrics in sealed Petri dishes containing di-*n*-butyl-sulfide (DBS), DBSO: di-*n*-butyl sulfoxide; DBSO₂: di-*n*-butyl sulfone).

	Uncoated fabrics	$\text{TiO}_2\text{@T}$	AQ@T	$\text{TiO}_2\text{/AQ@T}$
DBS	100	35	72	2
DBSO		53	23	34
DBSO ₂		12	5	64

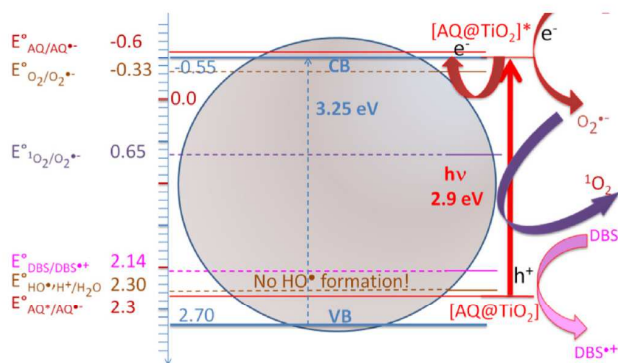


Fig. 6. Proposed mechanical scheme for the synergy effect observed in singlet production by sensitized $\text{TiO}_2/\text{AQ@T}$ (visible light is absorbed by the AQ@TiO_2 complex).

TiO_2 coated fabrics are more efficient than anthraquinone alone-coated fabrics to inactivate *P. fluorescens* under UVA and much more efficient under carefully filtered visible light.

Our previous assumption deduced from the sulfide oxidation was that $\text{TiO}_2/\text{AQ@T}$ efficiently produced singlet oxygen, $^1\text{O}_2$, under visible light. From the parallel with sulfide oxidation under similar conditions, it may be assumed here that singlet oxygen is also the reactive oxygen species (ROS), since it is well known that singlet oxygen affect various bacteria stains [24,25,28–31,66] and melanoma cells [67] survival. A very preliminary experiment was carried out in order to confirm singlet oxygen production by irradiating with a LED at 420 nm (irradiance 0.5 mW cm^{-2}) the coated fabrics in a quartz cuvette coated on one side with the fabrics and containing a 9,10-dimethylanthracene (DMA, well known as a singlet oxygen probe [68]) solution in acetonitrile. Although confirming the decrease of DMA concentration with time due to endoperoxide formation (Fig. S5, Supplementary Information), no quantitative data could be derived so far. These experiments moreover indicated that no anthraquinone is released in the acetonitrile solution upon irradiation at 420 nm of $\text{TiO}_2/\text{AQ@T}$ (which would be indicated by its strong $\pi-\pi^*$ UV absorption band at 324 nm). Further quantitative determination of the rate constant and quantum yields of singlet oxygen production under different conditions is currently in progress.

The scheme of the possible reaction path for explaining singlet oxygen formation by $\text{TiO}_2/\text{AQ@T}$ is given in Fig. 6 and was already discussed in detail [51]. It may be recalled that singlet oxygen production by Type II mechanism is known with AQ [54,59]. The synergy effect observed for $\text{TiO}_2/\text{AQ@T}$ could result from the enhancement of the production of superoxide radical-anion, and to its possible easy oxidation to singlet oxygen, already suggested by Daimon and Nosaka [69]. The bactericidal efficiency of $\text{TiO}_2/\text{AQ@T}$ is also attributed to this enhanced singlet oxygen production. In the bactericidal experiments, in the absence of efficient electron donors like DBS, it may be stressed that the $\text{AQ@TiO}_2^{\bullet-}$ complex will further react, probably reducing the lifetime and efficiency of the fabrics, as actually noticed. Nevertheless, anthraquinone appears as a very efficient singlet oxygen sensitizer under visible light.

4. Conclusion

This study describes a method derived from ISO/TC 206/SC specifications to compare the bactericidal activity against a bacterial strain, *P. fluorescens*, of various coated fabrics, under UVA and filtered visible light. The experimental method allowed the accurate quantification of bacteria survival, instead of colonies pictures after irradiation usually used to study the bactericidal efficiency of photoactive surfaces and films.

Cotton fabrics coated with TiO_2 , anthraquinone or anthraquinone-sensitized TiO_2 display a significant bactericidal efficiency. TiO_2 -coated fabrics are very efficient against *P. fluorescens* after 4 h UVA irradiation. Under UVA-free visible light, anthraquinone-sensitized TiO_2 coated fabrics induced a significant bactericidal activity after 2 h irradiation, while anthraquinone alone-coated fabrics were not as efficient and TiO_2 coated fabrics were almost inefficient. These results show that although exhibiting a weak $n-\pi^*$ band in the 350–420 nm range, anthraquinone is a good candidate as an efficient visible light photosensitizer. The wide use of anthraquinone in the dyeing industry makes it as a possible environment-friendly sensitizer.

The issue of the stability of anthraquinone-sensitized TiO_2 under UV and visible light is still to be improved, as it appears that it is stable in the presence of good electron donors, such as sulfides, but less stable in their absence during the bactericidal tests. It will be worth investigating this stability in the presence of sacrificial water soluble electron donors such as tertiary amines, ascorbate, etc. A possible reaction mechanism, involving a synergy effect for singlet oxygen formation with anthraquinone-sensitized TiO_2 which could result from the enhancement of the production of superoxide radical-anion, and to its possible easy oxidation to singlet oxygen, is proposed to account for these results.

A more accurate determination of the involved reactive oxygen species is currently carried out.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.10.012>.

References

- [1] B. Mahltig, H. Haufe, H. Bottcher, *Journal of Materials Chemistry* 15 (2005) 4385–4398.
- [2] W.A. Daoud, S.K. Leung, W.S. Tung, J.H. Xin, K. Cheuk, K. Qi, *Chemistry of Materials* 20 (2008) 1242–1244.
- [3] K. Qi, W.A. Daoud, J.H. Xin, C.L. Mak, W. Tang, W.P. Cheung, *Journal of Materials Chemistry* 16 (2006) 4567–4574.
- [4] K. Qi, X. Chen, Y. Liu, J.H. Xin, C.L. Mak, W.A. Daoud, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 3504–3508.
- [5] W.S. Tung, W.A. Daoud, S.K. Leung, *Journal of Colloid and Interface Science* 339 (2009) 424–433.
- [6] W.S. Tung, W.A. Daoud, *Journal of Colloid and Interface Science* 326 (2008) 283–288.
- [7] S. Afzal, W.A. Daoud, S.L. Langford, *Journal of Materials Chemistry* 22 (2012) 4083–4088.
- [8] M.J. Uddin, F. Cesano, D. Scarano, F. Bonino, G. Agostini, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 199 (2008) 64–72.
- [9] M.J. Uddin, F. Cesano, F. Bonino, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, A. Zecchina, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 189 (2007) 286–294.
- [10] D. Wu, M. Long, J. Zhou, W. Cai, X. Zhu, C. Chen, Y. Wu, *Surface and Coatings Technology* 203 (2009) 3728–3733.
- [11] M.I. Mejia, J.M. Marin, G. Restrepo, C. Pulgarin, E. Mielczarski, J. Mielczarski, Y. Arroyo, J.C. Lavanchy, J. Kiwi, *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (2009) 481–488.
- [12] T. Yuranova, R. Mosteo, J. Bandara, D. Laub, J. Kiwi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 244 (2006) 160–167.
- [13] A. Bozzi, T. Yuranova, I. Guasaquillo, D. Laub, J. Kiwi, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 174 (2005) 156–164.
- [14] A. Bozzi, T. Yuranova, J. Kiwi, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 172 (2005) 27–34.
- [15] K.T. Meilert, D. Laub, J. Kiwi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 237 (2005) 101–108.
- [16] N. Onar, M.F. Ebeoglugil, I. Kayatekin, E. Celik, *Journal of Applied Polymer Science* 106 (2007) 514–525.
- [17] J. Grzechulska-Damszel, A.W. Morawski, *Catalysis Letters* 127 (2009) 222–225.
- [18] P. Park, H. Na, *Environmental Technology* 29 (2008) 1001–1007.
- [19] M.I. Mejia, J.M. Marin, G. Restrepo, L.A. Rios, C. Pulgarin, J. Kiwi, *Applied Catalysis B: Environmental* 94 (2010) 166–172.
- [20] B. Tryba, *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 623–627.
- [21] S.A. Brewer, C. Perdomo Artilles, J.A. Taylor, M. Dennis, *Applied Surface Science* 256 (2010) 1908–1912.

- [22] M. Grandcolas, L. Sinault, F.M. Osset, A. Louvet, N. Keller, V. Keller, *Applied Catalysis A: General* 391 (2012) 455–467.
- [23] X. Zhang, H. Su, Y. Zhao, T. Tan, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 199 (2008) 123–129.
- [24] J. Mosinger, O. Jirsak, P. Kubat, K. Lang, J. Mosinger, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 164–166.
- [25] J. Mosinger, K. Lang, P. Kubat, J. Sykora, M. Hof, L. Plistil, J. Mosinger, *Journal of Fluorescence* 19 (2009) 705–713.
- [26] J. Mosinger, K. Lang, L. Plistil, S. Jesenska, J. Hostomsky, Z. Zelinger, P. Kubat, *Langmuir* 26 (2010) 10050–10056.
- [27] J. Sherrill, S. Michielsen, I. Stojiljkovic, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 41 (2003) 41–47.
- [28] C. Ringot, V. Sol, M. Barrière, N. Saad, P. Bressollier, R. Granet, P. Couleaud, C. Frochet, P. Krausz, *Biomacromolecules* 12 (2011) 1716–1723.
- [29] M. Krouit, R. Granet, P. Krausz, *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters* 16 (2008) 10091–10097.
- [30] M. Krouit, R. Granet, P. Krausz, *European Polymer Journal* 45 (2009) 1250–1259.
- [31] M. Wainwright, M.N. Byrne, M.A. Gattrell, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 84 (2006) 227–230.
- [32] P.S. Golding, T.A. King, L. Maddocks, D.B. Drucker, A.S. Blinkhorn, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 47 (1998) 202–210.
- [33] K. Ishibashi, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, *Electrochemistry Communications* 2 (2009) 207–210.
- [34] F. Liu, C. Roussel, G. Lagger, P. Tacchini, H. Girault, *Analytical Chemistry* 77 (2005) 7687–7694.
- [35] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, *Surface Science Reports* 63 (2008) 515–582.
- [36] M.Y. Duan, J. Li, M. Li, Z.Q. Zhang, C. Wang, *Applied Surface Science* 258 (2012) 5499–5504.
- [37] C. Wang, J. Li, G. Mele, M.Y. Duan, X.F. Lü, L. Palmisano, G. Vasapollo, F.X. Zhang, *Dyes and Pigments* 84 (2010) 183–189.
- [38] G. Mele, E. Garcia-Lopez, L. Palmisano, G. Dyrda, R. Slota, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 6581–6588.
- [39] P. Moro, M.P. Donzello, C. Ercolani, F. Monacelli, G. Moretti, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 220 (2011) 77–83.
- [40] R. Slota, G. Dyrda, K. Szczegot, G. Mele, I. Pio, *Photochemical and Photobiological Sciences* 10 (2011) 361–366.
- [41] Q. Sun, Y. Xu, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 12387–12394.
- [42] W. Zhao, Y. Sun, F.N. Castellano, *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 12566–12567.
- [43] Y. Park, N.J. Singh, K.S. Kim, T. Tachikawa, T. Majima, W. Choi, *Chemistry: A European Journal* 15 (2009) 10843–10850.
- [44] E. Bae, W. Choi, *Environmental Science and Technology* 37 (2003) 147–152.
- [45] V. Iliev, D. Tomova, L. Bilyarska, L. Prahov, L. Petrov, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 159 (2003) 281–287.
- [46] A.P. Hong, D. Bahnemann, M.R. Hoffmann, *Journal of Physical Chemistry* 91 (1987) 6245–6251.
- [47] D. Li, W. Dong, S. Sun, Z. Shi, S. Feng, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 14878–14882.
- [48] F. Han, V.S.R. Kambala, M. Srinivasan, D. Rajatathnam, R. Naidu, *Applied Catalysis A: General* 359 (2009) 25–40.
- [49] G. Palmisano, M.C. Gutierrez, M.L. Ferrer, M.D. Gil-Luna, V. Augugliaro, S. Yurdakai, M. Pagliaro, *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 2667–2670.
- [50] K. Demestere, J. Dewulf, T. Ohno, P.H. Salgado, H. Van Langenhove, *Applied Catalysis B: Environmental* 61 (2005) 140–149.
- [51] R. Rahal, T. Pigot, D. Foix, S. Lacombe, *Applied Catalysis B: Environmental* 104 (2011) 361–372.
- [52] R. Rahal, S. Daniele, L.G. Hubert-Pfalzgraf, V. Guyot-Ferreol, J. Tranchant, *European Journal of Inorganic Chemistry* 6 (2008) 980–987.
- [53] G. Simonet, J. Meybeck, *Guide Des Techniques De L'ennoblissement Textile*, SPIET, Editions de l'Industrie Textile, Paris, 1982.
- [54] I. Gutierrez, S.G. Bertolotti, M.A. Biasutti, A.T. Soltermann, N.A. Garcia, *Canadian Journal of Chemistry* 75 (1997) 423–428.
- [55] V. Maurino, D. Borghesi, D. Vione, C. Minero, *Photochemical and Photobiological Sciences* 7 (2008) 321–327.
- [56] A.E. Alegria, A. Ferrer, G. Santiago, E. Sepulveda, W. Flores, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 127 (1999) 57–65.
- [57] N. Liu, G. Sun, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50 (2011) 5326–5333.
- [58] K. Gollnick, S. Held, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 70 (1993) 135–145.
- [59] V. Latour, T. Pigot, M. Simon, H. Cardy, S. Lacombe, *Photochemical and Photobiological Sciences* 4 (2005) 221–229.
- [60] L. Shen, H. Ji, H. Zhang, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 851 (2008) 220–224.
- [61] T. Oppenländer, *Photochemical Purification of Water and Air, Advanced Oxidation Processes: Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [62] It should be noted that the value of $E_{O_2/O_2^-}^0$ differed significantly in previous papers (between -0.69 [J. Eriksen, C. Foote, *Journal of the American Chemical Society* 102 (1980) 6083–6088] and -0.53 V [G. Kavarnos, N. Turro, *Chemical Reviews* 86 (1986) 401–449], with values between -0.47 and -0.60 V depending on pH [D.T. Sawyer, *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals*, Plenum Press, Martell A. E. Sawyer, New York, 1987, 131–148], vs. SHE in CH_3CN (taking $E_{SHE} = E_{SCE} + 0.25$ V).
- [63] M. Weyland, S. Lacombe, T. Pigot, *Cleansing and disinfecting photoactive textile fibers*. Fr. Demande (2009-06-05), FR2924445 (A1).
- [64] S. Josset, N. Keller, M.C. Lett, M.J. Ledoux, V. Keller, *Chemical Society Reviews* 37 (2008) 744–755.
- [65] K. Zerdin, A.D. Scully, *Photochemistry and Photobiology* 86 (2010) 1109–1117.
- [66] J. Bozja, J. Sherrill, S. Michielsen, I. Stojiljkovic, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 41 (2003) 2297–2303.
- [67] I. Burgete, F. Galindo, R. Gavara, S. Luis, M. Moreno, P. Thomas, D.A. Russell, *Photochemical and Photobiological Sciences* 8 (2009) 37–44.
- [68] R. Castro-Olivares, G. Gunther, A.L. Zanocco, E. Lemp, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 207 (2009) 160–166.
- [69] T. Daimon, Y. Nosaka, *Journal of Physical Chemistry* 111 (1997) 4420–4424.

V. Impact des polluants de l'air intérieur sur les cellules de la peau

La voie principale d'exposition aux polluants de l'air se fait par la respiration, ce qui explique la prépondérance des symptômes respiratoires dans les maladies liées à la pollution. Cependant, d'autres symptômes comme l'apparition d'allergies, de cancers digestifs ou d'irritations des yeux et de la peau nous rappellent que d'autres voies d'expositions existent comme l'ingestion et le contact cutané.

Dans le cadre de ce projet, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'impact de la pollution atmosphérique sur les cellules de la peau. En effet, la peau est la partie la plus externe de notre organisme et forme une barrière physique de protection contre les microorganismes, les radiations UV, les agents toxiques et les agressions mécaniques. La peau humaine est constituée de trois structures principales : l'épiderme, le derme et l'hypoderme. L'épiderme est la couche la plus externe, principalement constituée de kératinocytes. Ces cellules suivent un processus de différenciation avec pour étape finale la formation d'une couche cornée. Trois autres types de cellules sont également retrouvés dans l'épiderme : les mélanocytes, responsables de la production de mélanine, les cellules de Langerhans, présentatrices d'antigène et les cellules de Merkel en contact avec le système nerveux. Le derme est un tissu fibreux et élastique situé entre l'épiderme et

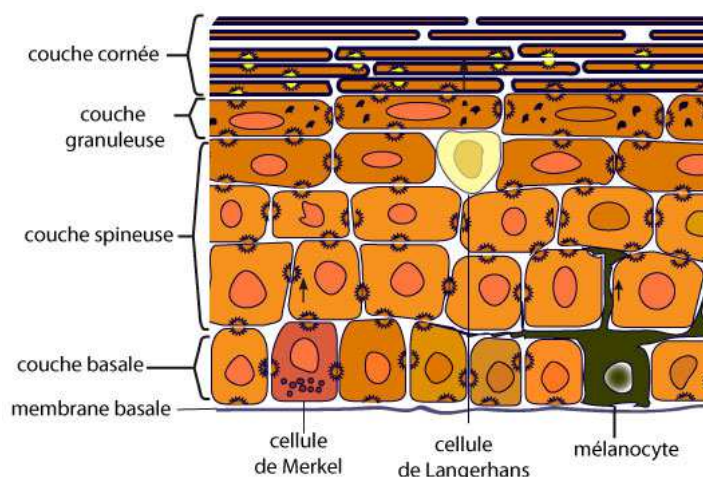


Figure 16 : Représentation schématique d'une coupe transversale de l'épiderme humain¹²².

l'hypoderme. Il est responsable de la flexibilité et de la résistance de la peau. Il est essentiellement constitué de fibroblastes et de cellules du système immunitaire. Les glandes sudoripares, les racines pileuses et les vaisseaux sanguins et lymphatiques se situent également dans le derme. Enfin, l'hypoderme est un tissu conjonctif lâche richement vascularisé qui contient, selon les endroits, plus ou moins de tissu adipeux. Il sert d'interface entre le derme et les structures mobiles situées en dessous de lui comme les muscles et les tendons. Il protège également l'organisme des chocs physiques, des variations de température et sert de réserve adipeuse.

La peau représente une surface importante d'échanges avec notre environnement et est assez facile à protéger par des crèmes, des onguents ou des huiles. Ce tissu à la structure complexe répond de façon graduelle à un stress, allant de l'érythème jusqu'au développement de tumeurs cancéreuses (carcinomes ou mélanomes) en passant par l'inflammation, l'eczéma ou un vieillissement prématuré. Du fait de notre expertise dans la mesure et la génération d'atmosphère polluée, nous avons été contactés par une entreprise cosmétique pour concevoir un système permettant d'exposer des cellules de peau à un mélange de polluants représentatifs de la pollution intérieure. En collaboration avec le Dr Anne-Laure BULTEAU et le Dr Marlène DEZEST, spécialistes en culture cellulaire et en biochimie, nous avons pu étudier la réponse cellulaire à une telle exposition. L'objectif était de tester des actifs cosmétiques capables de protéger la peau d'un vieillissement prématuré. En effet, il avait été précédemment démontré que ce symptôme du vieillissement

prématuré correspondait à une altération de la machinerie de réparation des protéines oxydées (le protéasome)¹²³.

Le protéasome est un complexe multi protéique situé dans le cytoplasme des cellules eucaryotes et impliqué dans la dégradation des protéines mal repliées, dénaturées ou obsolètes. La découverte par Ciechanover, Hershko et Rose de ce processus de marquage et de recyclage des protéines « Death-tag » a été récompensée en 2004 par un prix Nobel de chimie.

Notre partenaire faisait ainsi l'hypothèse qu'une exposition aux polluants atmosphériques pouvait être la cause d'un vieillissement cutané prématuré. Nous avons donc conçu un nouveau montage permettant d'exposer les échantillons de kératinocytes en culture ou de biopsies de peau à des concentrations connues, stables et reproductibles en polluants rencontrés dans l'air intérieur. Nous avons choisi cinq molécules représentatives des différentes familles de polluants : aldéhydes (formaldéhyde et acétaldéhyde), cétones (acétone), alcanes

(hexane) et BTEX (toluène) conformément aux recommandations des normes CEN TC386. Nous avons établi les conditions permettant d'obtenir une concentration stable de ces composés dans une atmosphère saturée en humidité, compatible avec la survie de cellules *in-vitro*. La concentration de chaque polluant a été mesurée soit par prélèvement automatique à intervalle de temps régulier, analysé par chromatographie en phase gazeuse, soit par prélèvement en point final sur cartouche et dérivatisation selon la norme NF ISO 16000-3 pour le formaldéhyde.

Au cours de cette étude, nous avons étudié à la fois des cellules de peau en culture et des biopsies de peau humaine. Pour ces deux modèles nous avons déterminé les concentrations de COV nécessaires à l'obtention d'une réponse cellulaire significative du protéasome dans un intervalle de temps compatible avec la survie cellulaire. Ainsi, pour des cellules de kératinocytes (HaCat), nous avons établi que 20 ppmV de chaque polluant pendant 4 heures permettaient d'obtenir une altération visible mais réversible de l'activité du protéasome sans augmentation significative de la mortalité tandis que pour les biopsies de peaux, nous avons dû augmenter ces concentrations jusqu'à 100 ppmV de chaque polluant pendant 4 heures par jour et ce, pendant 4 jours. Ces concentrations retenues pour cette étude, bien qu'éloignées des niveaux réellement mesurés dans l'air intérieur (20 – 100 ppbV) sont cependant bien inférieures aux doses utilisées pour des études de toxicité cutanée (1% par exemple pour le formaldéhyde)^{124,125}. En effet, les limites liées aux méthodes de culture et de survie des cellules et des biopsies *in-vitro* nous ont contraints à des délais d'exposition relativement courts. Des améliorations du montage sont actuellement en cours pour permettre une exposition chronique aux COV.

Les cellules en culture ont été laissées immergées dans du milieu de culture qui constitue un espace tampon entre l'atmosphère polluée et les cellules. Nous avons donc quantifié chaque polluant dans le milieu de culture à la fin de l'exposition par chromatographie en phase gazeuse à espace de tête pour déterminer les concentrations de polluants auxquelles les cellules étaient réellement exposées. Les concentrations de chaque composé estimées par la loi de Henry (Équation 2) sont cependant nettement supérieures à celles effectivement mesurées, ce qui est cohérent avec une période courte et un agencement défavorable à l'établissement de l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase dissoute.

$$K_H = \frac{P_{vap}}{C}$$

Équation 2 : Loi de Henry. K_H : constante de HENRY (atm.L.mol^{-1}). P_{vap} : pression partielle du gaz en phase vapeur (atm). C : concentration du gaz en solution (mol L^{-1}).

Au cours de cette étude, nous avons donc pu montrer l'effet délétère d'une exposition à un cocktail de COV pour le vieillissement cutané par altération du protéasome et démontrer l'effet protecteur de plusieurs actifs et formulations cosmétiques de notre partenaire. Cependant, au-delà de ces objectifs initiaux, nous avons profité de l'établissement de cette méthodologie d'exposition pour tester l'effet de chaque polluant isolé et mesurer d'autres réponses cellulaires comme la peroxydation lipidique, le stress oxydant, les dommages à l'ADN et le fonctionnement mitochondrial pour essayer de comprendre les mécanismes cellulaires impactés par cette exposition. Les résultats très intéressants que nous avons pu tirer de cette étude nous confortent dans l'intérêt d'étudier l'impact de la pollution atmosphérique sur des tissus tels que la peau. Ils sont regroupés dans un article soumis à ***Plos one*** pour publication.

En France, selon l'Institut National du Cancer, le mélanome de la peau se situe au 11ème rang des cancers les plus fréquents, tous sexes confondus. Bien que l'exposition aux rayonnements UV soit le principal facteur de risque évitable de ce cancer, peu d'études se sont penchées sur la contribution de la pollution atmosphérique. Grâce à cette première étude nous poursuivons actuellement ces travaux en adaptant les conditions d'exposition pour se rapprocher des conditions réelles.

Oxidative damage and impairment of protein quality control systems in keratinocytes exposed to a VOC cocktail.

Marlène Dezest ^a, Michael Le Behec ^a, Laurent Chavatte ^a, Sandrine Kurdykowski ^b, Valérie Desauziers ^c, Pascal Descargues ^b, Carine Nizard ^d, Sylviane Schnebert ^d, Sylvie Lacombe ^a, Anne-Laure Bulteau ^{a,*}.

^a IPREM, UMR 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 64000, Pau, France

^b Genoskin, ITAV, 31077 Toulouse, France.

^c Pôle RIME-C2MA, Ecole des mines d'Alès, Hélioparc, 2 Avenue Pierre Angot, 64053 Pau, France

^d LVMH Recherche. Life Science Department, 185 Avenue de Verdun, 45800. Saint Jean de Braye. France

* Address correspondence to: Anne-Laure Bulteau. anne-laure.bulteau@univ-pau.fr. orcid.org/0000-0002-3315-5100

UMR 5254, IPREM, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 64000, Pau.

Present address: Institut de Génomique Fonctionnelle de Lyon (IGFL); Ecole Normale Supérieure (ENS) de Lyon-CNRS-UMR5242 ; Lyon, France.

ABSTRACT

Compelling evidence suggests that volatile organic compounds (VOCs) have potentially harmful effects to the skin. However, knowledge about cellular signaling events and toxicity subsequent to VOC exposure to human skin cells is still poorly documented. The aim of this study was to focus on the interaction between 5 different VOCs (hexane, toluene, acetaldehyde, formaldehyde and acetone) at doses mimicking chronic low level environmental exposure and the effect on human keratinocytes to get better insight into VOC-cell interactions. We provide evidence that the proteasome, a major intracellular proteolytic system which is involved in a broad array of processes such as cell cycle, apoptosis, transcription, DNA repair, protein quality control

and antigen presentation, is a VOC target. Proteasome inactivation after VOC exposure is accompanied by apoptosis, DNA damage and protein oxidation. Lon protease, which degrades oxidized, dysfunctional, and misfolded proteins in the mitochondria is also a VOC target. Using human skin explants we found that VOCs prevent cell proliferation and also inhibit proteasome activity in vivo. Taken together, our findings provide insight into potential mechanisms of VOC-induced proteasome inactivation and the cellular consequences of these events.

Introduction

At the interface between the body and the environment, the skin is directly exposed to chemical oxidants, air pollutants all of which are potent inducers of reactive oxygen species (ROS) (Mancebo and Wang, 2015; Valacchi et al., 2012). Although, epidemiological and clinical studies highlight the adverse effects of pollution on human health, very little research is available to date concerning cutaneous effects (Krutmann et al., 2014). A recent epidemiological study discovered a link between exposure to airborne particulate matter (PM), and the occurrence of skin aging, the detrimental effects were through the generation of ROS (Vierkotter et al., 2010). Volatile organic compounds (VOCs) are emitted from antropogenic and biogenic sources. Indoor air has been the focus of scientists over the last decade specifically because people spend most of their time indoors, at home, and sources of air pollution are numerous including building material, equipment, cleaning products and combustion processes like cooking (Sakai et al., 2004; World Health Organization, 2010). Many studies have focused on the airways and the lung that constitute preferential targets for gases (Harving et al., 1990). VOCs have been shown to be irritant and to induce respiratory symptoms. Toluene, hexane and formaldehyde have been

classified as priority indoor pollutants which are known to induce airway irritation and an inflammatory response (Fujimaki et al., 2004; Fujimaki et al., 2007; Wichmann et al., 2005). Studies of indoor pollution effects have analyzed the effects of one single VOC. However, we have to take into account that people are exposed to a VOC cocktail and in our study, we consider the joint exposure to pollutants. Therefore, a synergic effect of each pollutant cannot be excluded. The exact mechanisms by which VOCs can cause skin damage has yet to be elucidated. Based on current evidence, there may be two potential mechanisms (i) generation of free radicals, (ii) induction of inflammatory response and disruption of the skin barrier (Krutmann et al., 2014).

To study the effects of air pollutants with an in vitro model of human skin explants, new tools have to be developed using an air-liquid interface aimed at closely mimicking the physiological environment. The aim of the study was to design an adapted in vitro model using a direct device exposure for studying the cellular effects of 5 VOCs (hexane, toluene, acetaldehyde, formaldehyde and acetone) at doses mimicking low-dose chronic environmental exposure on skin keratinocytes and skin explants. Hexane and toluene toxicity is linked through their lipophilicity and accumulation in the lipid bilayer of cellular membranes

leading to lipid peroxidation (Dreiem et al., 2003; Pariselli et al., 2009). Aldehydes produced during lipid peroxidation can lead to protein carbonylation and oxidation. The level of oxidatively modified proteins reflects the balance between free radical damage and proteolytic degradation. It is therefore important to investigate the response of proteases involved in the degradation of oxidized proteins due to VOC exposure. The current study was undertaken to characterize the effects of VOC exposure on proteasome activity and to assess how alterations in proteasome function may contribute to cell death. More than 80 % of cellular proteins are degraded through this pathway including those involved in a broad array of processes such as cell cycle, apoptosis, transcription, DNA repair, protein quality control and antigen presentation (Kisselev et al., 2012). Our results

Material and Methods

Chemicals and antibodies

All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich (Saint Quentin Falavier, France).

Cell culture

Primary cultures of human dermal keratinocytes were obtained from M. Moreau (Inserm U505, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, France) and were grown in Epilife medium (Thermofischer, Saint Aubin, France).

VOC exposure

VOC exposure was carried out in a 144 L tight box equipped with two homogenization fans, a swirling table, a temperature and hygrometry sensor and an upper glass window. Before each experiment, the box was flushed with water-saturated clean air (%RH>80% at 21 °C). The culture plates containing cells or biopsies were placed on the swirling table (the plate's covers were left in place). Then after tightly closing the box, the VOC solutions were injected through a septum, homogenization was obtained in few seconds with the two fans. The VOC concentration in the gas phase was recorded by automatic sampling with a GC-FID Varian 3800 equipped with a 250 µl sampling loop. Formaldehyde was quantified at the end of experiment by collecting 1 liter of air on an LpDNPH S10 Cartridge (Supelco) and HPLC analysis was carried out according to the manufacturer's recommendations. Keratinocytes were exposed to 20 ppmV of each VOC (formaldehyde, toluene, acetaldehyde, acetone and hexane) for 4 hours.

Dissolved VOC measurement

The dissolved VOC in the medium was quantified with head-space SPME GC-MS analysis (Bourdin and Desauziers, 2014). For each compound, 2 mL of exposed medium were placed in a 10 mL flask and heated for 5 minutes at 30 °C. PBFBA impregnated SPME fibers for the sampling of aldehydes and PDMS/Carboxen SPME fibers for acetone, hexane and toluene were exposed for calibrated times (Larroque et al., 2006). Concentrations were expressed in mg L⁻¹ of medium.

demonstrate that VOC exposure induced a significant decline in proteasome activity. This is accompanied by reduction in cell viability, apoptosis, accumulation of oxidatively modified protein, DNA damage and mitochondria dysfunction. Our results also demonstrated that exposure of keratinocytes to VOCs induced a significant decline in Lon protease activity, the protease in charge of protein degradation in the mitochondria. This was accompanied by mitochondrial ROS production. We also observed proteasome inhibition in human skin explants exposed to VOCs. Taken together, these findings suggest that protein quality control systems may be particularly vulnerable to inactivation in conditions associated with VOC exposure resulting in accumulation of oxidatively modified proteins, mitochondrial dysfunction and cell death.

Flow cytometry analysis of apoptosis

An Annexin V-FITC/PI apoptosis detection kit was used as described by the manufacturer (Thermofischer, Saint Aubin, France). Flow cytometric analysis of apoptotic populations, was carried out using a BD Accuri™ C6 flow cytometer (BD Biosciences, Le Pont de Claix, France).

Flow cytometry analysis of DNA damage

A FlowCollect™ Cell Cycle Checkpoint H2A.X DNA Damage detection kit was used as described by the manufacturer (Millipore, Molsheim, France). Flow cytometric analysis of d cells stained with Anti-phospho-Histone H2A.X (Ser139) Alexa Fluor 488 antibody was carried out using a BD Accuri™ C6 flow cytometer (BD Biosciences, Le Pont de Claix, France).

Lipid peroxidation analysis

Visualization of lipid peroxidation in-situ was carried out through labeling cells with C11-BODIPY581/591, a fatty acid analogue that readily incorporates into cell membranes and whose fluorescence irreversibly changes from red to green upon exposure to ROS (Image it, Thermofischer, Saint Aubin, France). Samples were then analyzed at 37 °C using a microplate fluorimetric reader (BMG-FLUOstar Galaxy, Stuttgart, Germany). Red emission from intact C11-BODIPY581/591 was detected at 580–620 nm and green emission that indicated peroxidation at 495–560 nm.

Determination of cytosolic glutathione levels (GSH)

Glutathione levels were determined using Thiol tracker violet detection reagent (Thermofischer, Saint Aubin, France) and analyzed using a microplate fluorimetric reader (BMG-FLUOstar Galaxy, Stuttgart, Germany), excitation/emission wavelengths were 405/526 nm.

Mitochondrial membrane potential

Mitochondrial inner membrane potential was measured as previously described (Agier et al., 2012) using JC-1 probe (Thermofischer, Saint Aubin, France).

Mitochondrial ROS production

Cells were trypsinized and counted using a BD Accuri™ C6 flow cytometer (BD Biosciences, Le Pont de Claix, France). Cells were incubated with a 5 µM MitoSOX™ probe

(ThermoFischer, Saint Aubin, France) for 5 minutes at room temperature, and incubated with different media: standard medium, with oligomycin (2 µg/ml) or with antimycin (4 µg/ml). Fluorescent kinetics were recorded in the flow cytometer for 10 minutes.

Proteasome peptidase activity

Peptidase activity of the proteasome was assayed using a fluorogenic peptide, succinyl-Leu-Leu-Val-Tyr-7-Amido-4-Methylcoumarin (LLVY-AMC) Sigma-Aldrich (Saint Quentin Falavier, France) as previously described (Bulteau et al., 2001).

Monitoring specific activity of Lon protease from isolated keratinocyte mitochondrial matrix

Mitochondria were isolated by differential centrifugation, as previously described (Agier et al., 2012). Matrix preparation was carried out as previously described (Bulteau et al., 2003), by hypotonic shock followed by sonication (1 minute, 3 times) in 10 mM HEPES buffer (without EDTA; pH 7.2) and centrifugation (100,000 g, 60 minutes, 4 °C). Methods and materials for the synthesis of peptide substrate FRETN 89–98 and inhibitor DBN9310 are detailed in Fishovitz et al., (2011). Reactions containing 50 mM HEPES (pH 8), 5 mM Mg(OAc)₂, 2 mM DTT, 5 mM imidazole, and 100 µM FRETN 89–98 in the absence and presence of 1 mM ATP were incubated at 37 °C for 1 minute. Five micrograms of the purified matrix from keratinocytes mitochondria culture were added and peptide cleavage was observed by monitoring the fluorescent emission at 420 nm (λ_{ex} =320 nm) for 1 hour.

Western blot analysis

Cellular lysis was performed using a lysis buffer (1.5 mmol/L EDTA, 50 mmol/L Hepes pH 7.4, 150 mmol/L NaCl, 10 % (v/v) glycerol, and 1 % (v/v) NP40). Total cellular lysates were loaded onto a 4 % to 20 % SDS-PAGE gel (Bio-Rad), transferred onto nitrocellulose membrane, and revealed with different antibodies such as homemade anti-proteasome (Bulteau et al., 2000) and anti-Human Lon protease (Bulteau et al., 2005). Commercial antibodies used were, MitoProfile® Total OxPhOS WB Antibody Cocktail and anti-phospho-gamma H2AX-Ser139 (ThermoFischer, Saint Aubin, France), anti-actin and anti-GPx2 (Abcam, Paris, France). Direct recording of the chemi-luminescence (GeneGnome Syngene) and quantification (GeneSnap software) were performed (Ozyme, St Quentin en Yvelines, France).

Detection of carbonylated proteins

Carbonylated proteins in cells were detected and analyzed after the derivatization of protein carbonyl groups with 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) and the detection of DNP-derivatized proteins with a FITC conjugated monoclonal antibody that specifically binds to DNP moiety (Flowcollect™ oxidative stress characterization kit, Millipore, Molsheim, France). Flow cytometric analysis allows the quantification of oxidized protein within the cells. For oxi-map analysis (Oxiproteomics, Paris, France), carbonylated proteins were labeled with CyDye™ hydrazides (GE Healthcare) as previously described

(Baraibar et al., 2014; Baraibar et al., 2013). Carbonylated proteins were labeled with Cy5 hydrazides (GE Healthcare) and total proteins were precipitated and resuspended in loading buffer and separated by SDS-PAGE (4–20 %). Total proteins were post-stained with ProteinGOLD (Gel Company). Fluorescent scanning was performed using the Ettan Dalt system (GE Healthcare) at excitation and emission wavelengths of 635/680 nm for the Cy5 hydrazide and 390/595 nm for total proteins, respectively. Semi-quantification of carbonylated proteins were performed on digitalized images by densitometric analysis.

NativeSkin® production and treatments

Skin explants, NativeSkin® models were purchased at Genoskin (Toulouse, France). NativeSkin® models were produced from skin samples obtained from a female donor 33 years old and presenting no dermatological disease. With respect to the ethical permission, for studies using skin biopsies, the principle requirements of the Declaration of Helsinki were taken into account to protect the rights, safety and well-being of subjects participating in the study. Before initiating the studies, the investigator had obtained written consent from the participants and full approval from the Freiburg Ethics Commission International for the protocol and protocol amendment(s), if applicable. All participants who provided their skin biopsies for this research provided their written informed consent to participate in this study and for their data to be used for research purposes. NativeSkin® models were cultured in a CO₂ incubator at 37 °C for 4 days. For VOC exposure, NativeSkin® models were incubated in the chamber for 4 hours each day for 4 days and exposed to 80 ppmV of each VOC (formaldehyde, toluene, acetaldehyde, acetone, hexane). The medium was replaced after VOC exposure.

MTT tests of NativeSkin® models

One quarter of NativeSkin® samples were immersed in 500 µL of 0.5 mg/mL MTT in PBS then incubated for 17 hours at 37 °C. Resulting formazan was extracted in 500 µL isopropanol 6h at RT under shaking. Optical density was read for 200 µL at 570 nm.

Proteasome analysis of NativeSkin® models

Skin samples were incubated for 5 minutes at 56 °C in 10 mM EDTA. The epidermis was separated from the dermis and homogenized with a Dounce homogenizer in extraction buffer (40 mM Tris pH 7.5, 1 mM EDTA, 5 mM 2-mercaptoethanol and 20 % (v/v) glycerol). Membranes and cellular debris were eliminated by centrifugation at 10,000g and the soluble extract was recovered. Protein concentrations were determined by BioRad-protein-assay (Bio-Rad, Ivry, France). Peptidase activities of the proteasome were assayed by using fluorogenic peptide LLVY-AMC for the chymotrypsin-like.

Immunohistochemistry of NativeSkin® models

Formalin-fixed skin samples were incubated in 70° ethanol. Samples were dehydrated then paraffin embedded. Samples were cut in 5 µm sections for staining or immunofluorescence. Hematoxylin eosin: Sections were deparaffinized then immersed in Mayer's hematoxylin

during 3 minutes, rinsed in water, transferred in 95° ethanol, immersed in eosin for 2 minutes, rinsed in 95° ethanol then dehydrated for mounting. For immunofluorescence, sections were deparaffinized then rehydrated in PBS. Antigen retrieval was performed for 45 minutes at 95 °C. Sections were then saturated with a 1/20 goat serum in PBS, for 45 minutes at 37°C. Sections were then covered with primary antibody (anti caspase-3, R&D systems AF835; anti Ki-67, Dako, M724029) diluted in 1/20 goat serum in PBS, and stored overnight at 4 °C. After 2 washes in PBS, section were covered with the secondary antibody, 1/2000 in 1/20

Results

Effects of VOC exposure on cell viability.

Primary keratinocytes were exposed to VOCs (toluene, hexane, acetaldehyde, formaldehyde and acetone, 20 ppmV, each) for 4 hours in order to mimic real exposure to indoor gaseous pollutants (Fig. 1A). We first quantified the concentration of each pollutant in cell medium in order to evaluate the VOC concentration the cell are really exposed to in the liquid (Fig 1B). Since the cells are in direct contact with the medium, the concentrations of the pollutants inside the medium has to be measured and this was carried out by calibrated head space SPME GC-MS analysis. Gas-liquid equilibrium between air and the medium could not be achieved under our experimental conditions (4 hours exposure, room temperature, small surface exchange) as shown by the differences between the very low concentrations in the medium and the theoretical concentration calculated from Henry's law (see Materials and Methods). Three VOCs were detectable in the medium, formaldehyde, acetaldehyde and acetone and they were present at concentrations classically found indoors (5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Toluene and hexane were not detectable in the liquid and are well known to damage cell membranes. A correlation between their hydrophobicity and induced toxicity has been shown by Dreiem et al., (2003). To determine whether these conditions lead to apoptosis, an Annexin/PI staining was performed 24 hours after VOC exposure. As shown in figure 1C, VOCs induced apoptosis in human primary keratinocytes, for apoptotic cells, a significant increase in late apoptosis (Annexin V+/PI+) was also observed (Fig. 1C). However, toluene, hexane or acetone alone did not induce apoptosis (Fig. 1D). On the contrary, exposure to 20 ppmv formaldehyde caused cellular death to the same extent as the VOC cocktail. Exposure to acetaldehyde alone resulted in 60 % apoptosis. These results demonstrate that the most significant change in cellular viability is caused by formaldehyde and acetaldehyde and little from the mixture of the 5 VOCs.

VOC exposure induced alterations in mitochondrial transmembrane potential

Because mitochondria is implicated in apoptosis we sought further information regarding mitochondrial function. We subjected keratinocytes to the JC-1 cationic dye in a FACS

goat serum and 1 $\mu\text{g}/\text{mL}$ DAPI in PBS, 1 hour at RT. After 2 washes in PBS, slides were mounted with aqueous mounting medium. Slides were imaged with a DM5000 microscope (Leica) and Metavue software.

Statistical analysis

Results were expressed as mean \pm SEM and analyzed using GraphPad Prism 5 Software. The Mann-Whitney and one-way ANOVA tests were used to compare data sets. Statistical significance was set at $P < 0.05$.

analysis to examine whether the VOC exposure resulted in a drop in mitochondrial membrane potential (MMP).

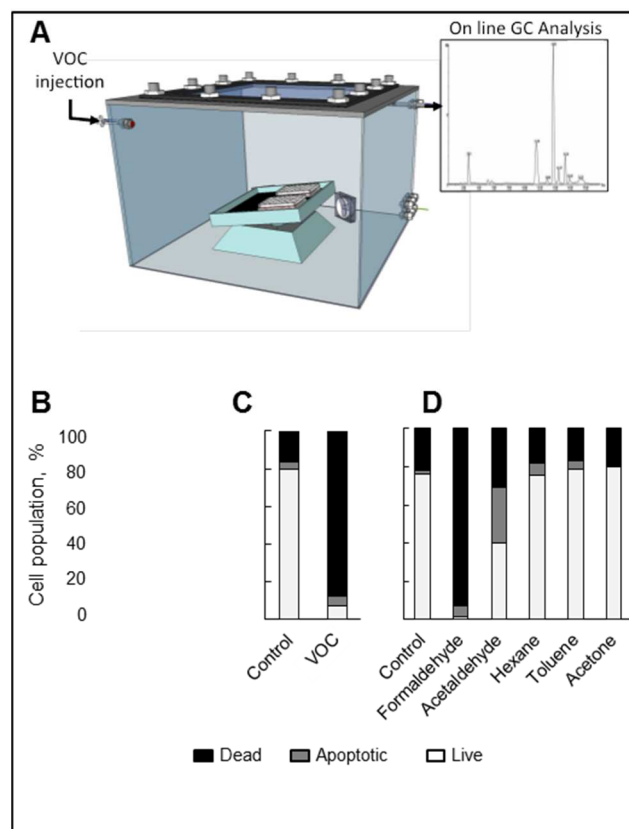


Fig. 1. Effect of VOC exposure on keratinocytes viability. A. VOC exposure system. The VOCs were injected through a septum and the VOC concentration was recorded by GC analysis and HPLC for formaldehyde. B. Determination of VOCs in the medium (See Material and Methods). C. Effect of combined VOC exposure on keratinocytes viability. Primary keratinocytes were exposed to VOCs (toluene, hexane, acetaldehyde, formaldehyde, acetone, 20 ppmV, each) for 4 hours. Cells were stained with Annexin V-FITC and PI and analyzed by flow cytometry 24 hours after VOC exposure. Percentage of apoptotic cells (Annexin-PI positive) are shown by histogram. D. Effect of single VOC exposure. Keratinocytes were exposed to one VOC at a time, following the same experimental procedure. The data shown is representative of three separate cultures.

As shown in Figure 2A, only exposure to formaldehyde and acetaldehyde alone demonstrated a significant decrease in JC-1 red-green fluorescence following treatment. In contrast, toluene and hexane treatment of the cells did not change their MMP. Exposure to the VOC cocktail results in a drop in MMP similar to formaldehyde exposure (Fig. 2B).

To see whether this collapse could induce mitochondrial ROS production, we measured mitochondrial superoxide using MitoSox, a fluorogenic probe for the specific detection of superoxide in the mitochondria. VOC exposure induced an increase in mitochondrial ROS production (Fig. 2C). We used antimycin and oligomycin treated cells as controls, conditions known to induce mitochondrial ROS production. As shown in Figure 2D, the steady-state amount of several components of the OXPHOS complexes, including subunits of the respiratory complexes I, II, III and IV, were not changed after VOC exposure.

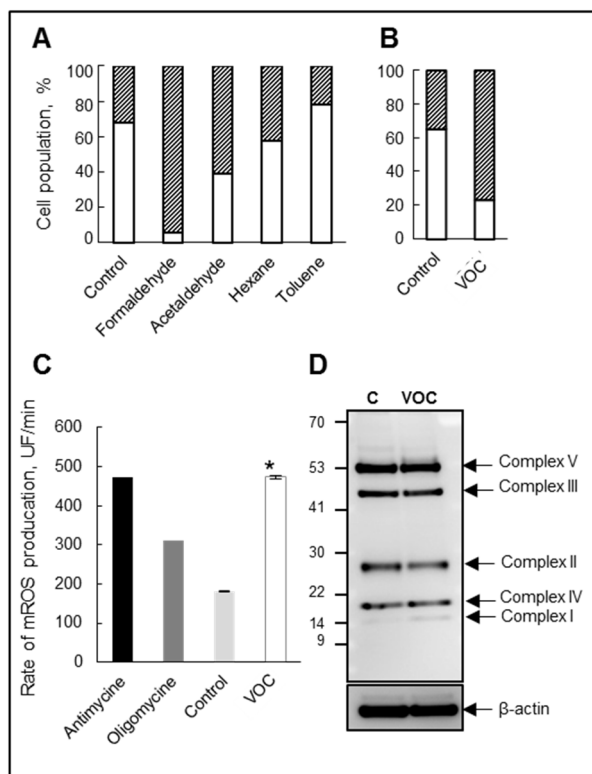


Fig. 2. Collapse of the mitochondrial transmembrane potential and mitochondrial ROS production following VOC exposure.

A. Effect of single VOC exposure on mitochondrial potential. Primary keratinocytes were exposed to one VOC at a time (toluene, hexane, acetaldehyde, formaldehyde, acetone, 20 ppmV, each) for 4 hours. Mitochondrial membrane potential was measured using JC-1 by flow cytometry 24 hours post-treatment and expressed as a percent of cells with a normal membrane potential (white bars). The data shown is representative of three separate cultures.

B. Effect of combined VOC exposure on mitochondrial potential. C. For the same VOC combined exposure as in panel A, the rate of superoxide production was measured in keratinocytes by flow cytometry using MitoSox. Antimycin (4 $\mu\text{g/ml}$) and oligomycin (1 $\mu\text{g/ml}$) induced a significant increase in mitochondrial ROS (mROS) production and were used as positive controls. D. Immunoblot analysis of OXPHOS complexes (CI to CV) protein levels in cells following the combined VOC exposure, with actin as a loading control. The data shown is representative of three separate cultures.

VOC compromised cellular antioxidant systems in cells and induced DNA damage.

Reduced glutathione (GSH) is the first scavenger of the cell by its conversion to oxidized glutathione (GSSG). To evaluate cellular antioxidant response to VOC treatment we measured GSH. As shown in Figure 3A, VOC treatment induced a distinct decrease in GSH levels in keratinocytes. This drop in glutathione was concomitant with glutathione peroxidase 2 induction which is the first H₂O₂ degrading

enzyme in the cell (Fig. 3B). To determine if VOC exposure could induce DNA damage, we looked at phosphorylation of H2AX which is used to quantify accumulation of DNA damage. Western blot against histone H2AX phosphorylated at Ser-139 revealed that VOCs induced an increase in DNA damage in keratinocytes (Figs. 3C and 3D).

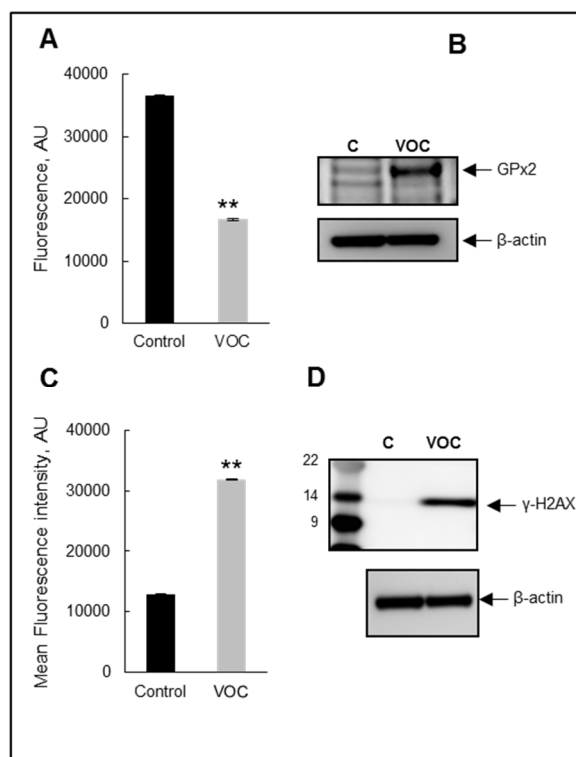


Fig. 3. Antioxidant response and DNA damage following VOC exposure.

A. Measurement of reduced glutathione levels. Primary keratinocytes were exposed to VOCs (toluene, hexane, acetaldehyde, formaldehyde, acetone, 20 ppmV, each) for 4 hours. 24 hours after exposure they were incubated with ThiolTracker™ Violet dye for 30 minutes and GSH level was assayed using a microplate fluorimetric reader. GSH level is presented as a percentage of non-treated cells. Data, mean \pm SEM from three independent cultures, ** $P < 0.01$. B. GPx2 induction following VOC exposure. Primary keratinocytes were exposed to VOCs (toluene, hexane, acetaldehyde, formaldehyde, acetone, 20 ppmV, each) for 4 hours. 24 hours later GPx2 expression was detected by immunoblotting against GPx2 protein using cell lysates. The data shown is representative of three separate cultures. C. For the same VOC exposure DNA damage was evaluated by flow cytometry using cells stained with Anti-phospho Histone H2AX (Ser139) Alexa Fluor 488 antibody. Results are presented as the mean fluorescent intensity of the cells. D. For the same VOC exposure DNA damage was evaluated by western blot analysis using polyclonal antibody against Phospho-Histone H2AX.

VOC exposure induced lipid peroxidation and oxidative damage to proteins

VOC exposure results in increased rates of free radical production by the mitochondria. Thus, using immunological detection of protein carbonyls, we sought information on relative alterations in the levels of oxidized proteins due to pollutant treatment. Carbonyl functional groups can be introduced into proteins by a variety of oxidative processes including direct oxidation of amino acid by ROS or reaction of lipid peroxidation products from cellular membrane oxidation. As shown in Figure 4A, VOC treatment of keratinocytes induced a distinct increase in the levels of oxidatively modified protein in cells. In order to be more sensitive and to quantify the level of protein carbonylation

we used a fluorescent Oxi-map method. As shown in Figure 4B oxidative modification was global in nature. We also measured total lipid peroxidation production in cells, as shown in Figure 4E, we detected an increase in lipid peroxidation after exposure of the cell to VOCs.

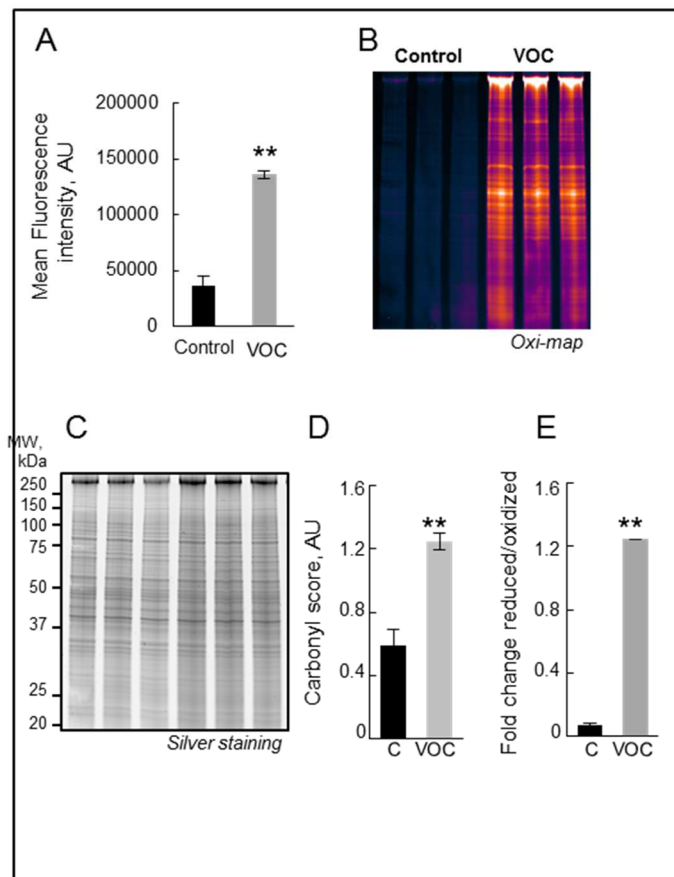


Fig. 4. Detection of oxidatively modified proteins and lipid peroxidation following VOC exposure. A Primary keratinocytes were exposed to VOCs (toluene, hexane, acetaldehyde, formaldehyde, acetone, 20 ppmV, each) for 4 hours. After 24 hours, carbonylated protein within cells was evaluated by flow cytometry using cells stained with Anti-FITC conjugated monoclonal antibody that specifically binds to DNP moiety. Results are presented as the mean fluorescent intensity of the cells B. Fluorescent detection of oxidized proteins. Keratinocytes were exposed to the same cocktail of VOCs. After 24 hours, cells were analyzed by SDS-PAGE (4–20 %) pattern of carbonylated proteins pre-labeled with C5Hz. C. Total proteins post-stained with Protein GOLDTM. D. Semi-quantification of carbonylated proteins were performed by densitometric analysis, expressed as relative values and shown as mean \pm S.D (n=3) and analyzed using Student's t-test; * $P < 0.05$. E. Lipid peroxidation detection with Image-iT® Peroxidation Kit. Keratinocytes were stained with 10 μ M Lipid Peroxidation Sensor for 30 minutes, exposed to VOCs and analyzed after treatment with a microplate fluorimetric reader. In control cells, most of the signal is in the red channel and the ratio of 590/510 (reduced/oxidized) is high.

VOC exposure induced alterations in proteasome and Lon protease peptidase activity in keratinocytes.

The ubiquitin-proteasome system is an important regulator of cell growth and apoptosis (Kisselev et al., 2012). VOCs produce ROS that lead to the production of oxidized proteins which are preferentially degraded by the proteasome (Fig. 4). Thus the effects of VOC exposure on proteasome activity were evaluated 24 hours later. As shown in Figure 5A proteasome was inactivated in keratinocytes. The decline in proteasome activity was not due to a loss of proteasome content as judged by Western-blot analysis in

Figure 5B. Mitochondria possess a number of proteases that degrade misfolded and oxidatively modified proteins (Friguet et al., 2008). In order to investigate if the accumulation of oxidized proteins in keratinocytes exposed to VOCs was due to a diminished capacity for removal of protein in the mitochondria, we measured Lon protease activity. To specifically monitor its activity, we isolated mitochondrial matrix and used a peptide reporter, FRETN89-98, which has been shown to be degraded by human Lon but not by other mitochondrial matrix proteins such as Clp (Fishovitz et al., 2011). As shown in Figure 5C, a decline in Lon protease activity was observed. We next investigated the possible regulation of Lon protease at the protein level. It has recently been shown that Lon induction and de novo synthesis during oxidative stress adaptation is protective against the accumulation of oxidative protein damage (Bourdin and Desauziers, 2014). Western blot analysis revealed a significant decline in Lon expression after VOC treatment suggesting that cells did not cope with COV exposure by inducing Lon.

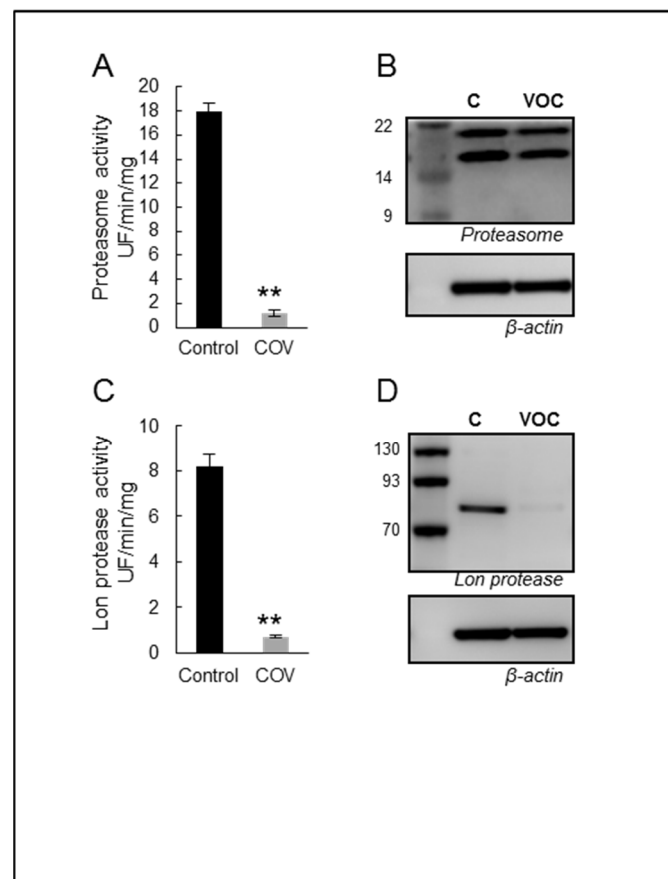


Fig. 5. Proteasome and Lon protease inactivation following VOC exposure.

A. Primary keratinocytes were exposed to VOCs (toluene, hexane, acetaldehyde, formaldehyde, acetone, 20 ppmV, each) for 4 hours. After 24 hours, proteasome chymotrypsin-like activity was measured 24 hours post-treatment using the fluorogenic peptide LLVY-AMC. Proteasome activity is presented as a percentage of non-treated cells. Data, mean \pm SEM from three independent cultures** $P < 0.01$. B. Proteasome expression was evaluated by western blot analysis using polyclonal antibody against 20S proteasome, whole-cell lysates, the data shown is representative of three separate cultures. C. For the same VOC treatment as in panel A, mitochondria were isolated and matrix were prepared. Lon protease activity was determined using 5 μ g of purified matrix and 100 μ M of FRETN 89-98 in the presence of 1 mM ATP. Data, mean \pm SEM from three independent cultures, ** $P < 0.01$. D. Lon protease expression was evaluated by western blot analysis using polyclonal antibody against human Lon. The data shown is representative of three separate cultures.

VOC exposure induced decline in cell proliferation and alterations in proteasome activity in cutaneous tissue.

Skin explants (NativeSkin® models) were exposed to the VOC cocktail (toluene, hexane, acetaldehyde, formaldehyde and acetone, 80 ppmV, each) for 4 hours, every day for 4 days. 24 hours after the last exposure, we first analyzed the cell viability in the treated skin samples. We found a significant decrease in cell viability in the NativeSkin® models exposed to pollution compared to untreated controls (Fig. S1A). We also analyzed tissue integrity in treated and untreated NativeSkin® models (Fig. 6A). Untreated controls presented with normal tissue integrity up to day 4 of ex vivo culture. In contrast, we found slight defects underlying cell death in the NativeSkin® models exposed to pollution. The anomalies observed included spongiosis, pyknotic nuclei, and even epidermal detachment (Fig. 6A). To quantify the skin defects observed, we established a simple histopathological scoring for each skin sample (Fig. S1B), based on the cumulative counting of the cell anomalies mentioned above (spongiosis, pyknotic nuclei and epidermal detachment).

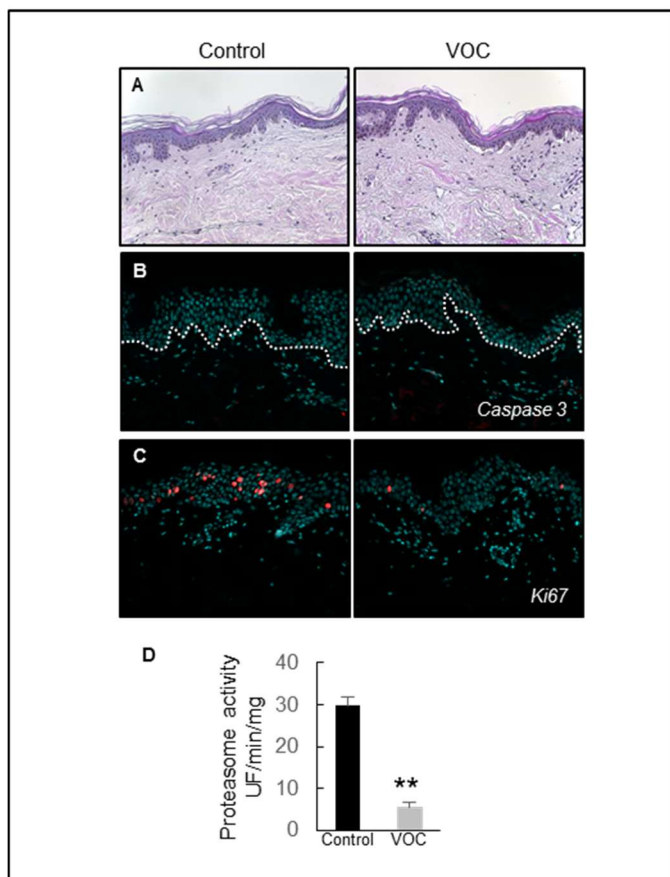


Fig. 6. Effect of VOC exposure on skin explants.

A. Hematoxylin and eosin staining. NativeSkin® models were cultured for 4 days with NativeSkin® culture medium, exposed or not to VOCs (toluene, hexane, acetaldehyde, formaldehyde, acetone, 80 ppmV, each) for 4 hours every day. 24 hours after the last VOC exposure, samples were fixed in formalin and embedded in paraffin wax. 5 μ m skin cross-sections were stained with hematoxylin eosin. The data shown is representative of four skin explants for each conditions. Scale bar is 100 μ m. B. Apoptosis analysis. 5 μ m skin cross-sections were immuno-stained for active caspase 3 to detect apoptotic cells. All pictures are representative of the whole sample. Scale bar is 100 μ m. C. Cell proliferation assessment. 5 μ m skin cross-sections were immuno-stained for Ki-67. All pictures are representative of the whole sample. Scale bar is 100 μ m. D. proteasome

activity. 24 hours after the last VOC exposure the epidermis was separated from the dermis and homogenized with a Dounce homogenizer and proteasome chymotrypsin-like activity was measured 24 hours post-treatment using the fluorogenic peptide LLVY-AMC. Data, mean \pm SEM from 4 skin explants. ** P < 0.01.

To better understand the exact nature of the cell death (apoptosis or necrosis) observed in the NativeSkin® models exposed to pollution, we investigated the expression of activated caspase 3 by immunofluorescence. Surprisingly, we did not detect any sign of apoptosis in both untreated and treated NativeSkin® models (Fig. 6B). This suggested that the exposure to pollution induced cell necrosis in the NativeSkin® models and not apoptosis. We finally analyzed cell proliferation by staining Ki-67 in NativeSkin® models. We observed that proliferative cells were normally present in the non-polluted NativeSkin® models from day 0 to day 4 of ex vivo culture (Fig. 6C). Interestingly, exposure to pollution induced a marked decrease of Ki-67 positive cells in the epidermis for both treated and untreated NativeSkin® models. Because proteasome is a key enzyme in the cell cycle regulation we also measured its activity in NativeSkin® models. Exposure to VOCs resulted in a huge decline in proteasome activity (Fig. 6D).

In conclusion, we demonstrated in this study that exposure to pollution decreased cell viability and proteasome activity in the ex vivo human skin model NativeSkin®. These anomalies are confirmed at the histological level, by the presence of cell necrosis features including spongiosis, pyknotic nuclei and dermoepidermal detachment. Exposure to pollution also led to a reduction in total cell RNA and nuclear DNA content, as shown by methyl green and pyronin Y staining (data not shown). Interestingly, no marked sign of apoptosis were found in the NativeSkin® samples exposed to pollution.

DISCUSSION

This study evaluated the effects of VOC exposure on keratinocytes. This is the first study directly exposing human skin explants to such a cocktail. In vitro models are a promising approach to characterizing the impact of indoor air pollution on skin. Generation of pollutants in the system was achieved at concentrations that are representative of indoor pollution and the real time monitoring in the system allows us to ensure that their concentrations are stable during the whole cell exposure (Sakai et al., 2004; Salthammer et al., 2010; Sarigiannis et al., 2011; World Health Organization, 2010). Unlike the cells, the biopsies were in direct contact with polluted air. Except with formaldehyde, these concentrations were in agreement with limit exposure values given by INERIS and WHO (World Health Organization, 2010). Formaldehyde is the only product with data on its cutaneous toxicity. In-vivo and epidemiological studies were performed with high concentrations (0.1 to 1 %) of formaldehyde in direct contact with the skin (Rudzki et al., 1989; Takahashi et al., 2007). So far, repeated toxicity studies on VOCs have been carried out within the context of animal studies only (Arican et al., 2009; Fujimaki et al., 2004; Lino dos Santos Franco et al., 2006). Consequently, we had to adapt the doses of VOC exposure to mimic human exposure to indoor pollutants. Interaction between VOCs and cell membranes play a key role in VOC-induced toxicity by inducing ROS production.

This ROS production can damage proteins, DNA of the cells but also can trigger inflammation by activation of cytokines and might be involved in the initiation or pathogenesis of allergic or non-allergic cutaneous inflammation (Ushio et al., 1999). Genotoxic effects have repeatedly been observed in cultured human cells in-vitro (Speit et al., 2008). It is well known that the primary DNA alterations after formaldehyde exposure are DNA-protein cross-links (DPCs) (Heck and Casanova, 2004). The DPCs can arrest DNA replication and lead to the induction of other genotoxic effects such as sister chromatid exchanges (SCE) and micronuclei (MN) in proliferating cells. We have shown that exposure to VOCs lead to DNA damage that may be explained mainly by the formaldehyde (Figs. 1D, 3C, 3D). Although little is known of the toxic mechanism of formaldehyde, Teng et al., (2001) have reported formaldehyde-induced ROS production (Teng et al., 2001). Various types of protein oxidative modifications are directly or indirectly induced by ROS by reactions with secondary products of oxidative stress [(Reeg and Grune, 2015). Cysteine and methionine residues are particularly prone to oxidative modifications, but they might not be directly linked to protein damage, since they also participate in cellular signaling events (Kawagishi and Finkel, 2014). On the other hand, irreversible oxidation products of other residues are most frequently hydroxylated and carbonylated amino acid side chain derivatives. We found that exposure to VOCs results in the build-up of oxidized proteins (Figs. 4A-4D) and proteasome inhibition. (Fig. 5A). Thus, the inability to efficiently remove modified protein may impact a variety of cellular pathways.

We found that exposure to VOCs resulted in an increase of lipid peroxidation (Fig. 4E). 4-hydroxy-2-nonenal (HNE) is an indirect mediator of oxidative stress, formed by lipid peroxidation of polyunsaturated fatty acids in, for example, cholesterol, phospholipids and triglycerides (Siems et al., 2005). HNE is highly reactive and able to readily modify the sulfhydryl group of cysteine residues and the imidazole group of histidine residues, while the ϵ -amino group of lysine residues serves as a less active target for nucleophilic attack by HNE. Hence unstable HNE-adducts could be overlooked as a regulatory mechanism of proteasomal activity and a participating factor in the decreased proteasomal activity associated with oxidative stress. We have shown that proteasome activity was inhibited upon VOC exposure but not its expression suggesting that the proteasome may be a target of HNE (Fig. 5A) (Bulteau et al., 2001; Just et al., 2015). Formation of inhibitory proteins is an additional mechanism by which free radicals may affect proteasome function upon VOC exposure. We and others have previously shown that proteins cross-linked by HNE are resistant and can act as a potential inhibitor of proteasome (Bulteau et al., 2001; Friguet and Szweda, 1997). Our results suggest that ROS and lipid peroxidation

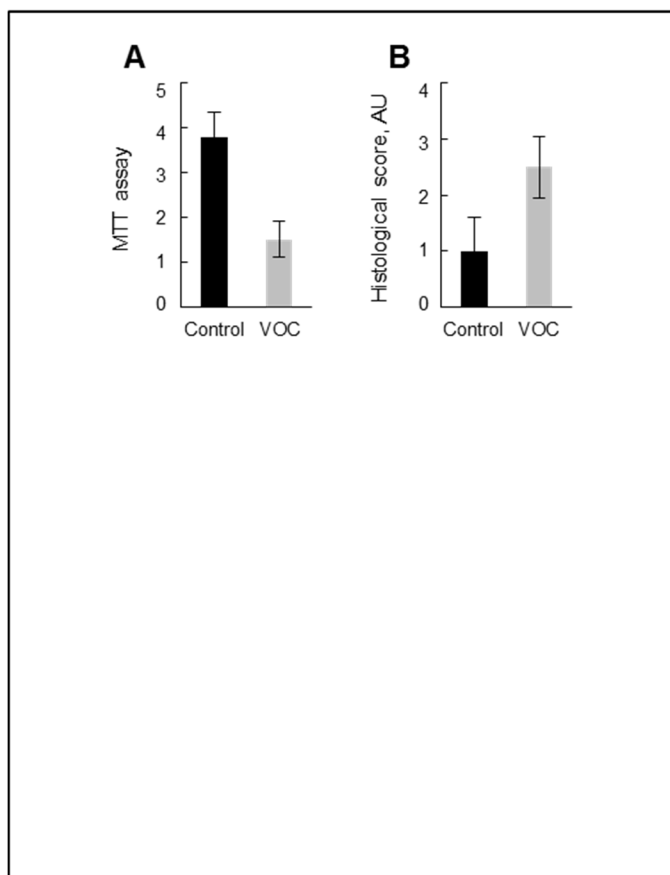
products may react directly with proteasome or with other proteins that may act as proteasome inhibitors. Ongoing studies seek to identify specific sites on the proteasome subunits which have carbonylated proteins, as we have shown by Oxi-map (Fig. 4B), these may act as substrate or inhibitor of the enzyme.

ROS induced -VOC target cells via mitochondrial dysfunction and activation of oxidative stress signaling pathways. We have recently shown that a defect in Lon protease resulted in proteasome inhibition in yeast (Erjavec et al., 2013). It is well known that proteasome dysfunction is a consequence of oxidative stress and that proteasome inhibition induces mitochondrial dysfunction (Livnat-Levanon et al., 2014). There is a close association between mitochondrial electron transport activity and the regulatory caps of the 26S proteasome, which are ATPases. This creates a complex picture, in which several pathways are interconnected. Our hypothesis, which needs to be confirmed, is that the primary event is mitochondrial ROS production in cells exposed to VOCs, maybe because of increased leaks in the respiratory chain resulting in Lon protease inhibition (Fig. 2).

We have previously shown that UV-irradiation of keratinocytes induces a significant decline in proteasome function and is correlated with an increase in oxidatively modified and ubiquitinated proteins and participate in photoaging (Bulteau et al., 2002). Evidence from several lines of investigation has indicated that photoaging, when superimposed on the intrinsic aging process, plays a major role in age-associated degenerative changes of the skin (Makrantonaki et al., 2015). There is also evidence that these processes, at least in part, overlap, since they both have a free radical component (Makrantonaki et al., 2015). In addition, our results suggest that exposure to pollutants which also target proteasome function may play a role in accelerating skin aging. As already stated above, a hallmark of cellular aging is the accumulation of oxidatively damaged proteins that have been associated with both increased ROS production and alteration of protein maintenance systems such as the proteasome.

In summary, our results provide support for the hypothesis that VOC treatment induced free radical production that mediate apoptosis due to DNA damage, mitochondrial potential collapse, lipid peroxidation and proteasome inactivation in keratinocytes cells and in human skin explants. Ongoing efforts to identify species oxidized protein that are not efficiently degraded following VOC exposure will enable elucidation of the long-term consequences of proteasome inhibition on specific cellular and cutaneous function.

Supplementary Figure 1



S.1. Effect of VOC exposure on skin explants viability.

A. Cell viability measured with MTT. NativeSkin® models were cultured for 4 days with NativeSkin® culture medium, exposed or not to VOCs (toluene, hexane, acetaldehyde, formaldehyde, acetone, 80 ppmV, each) for 4 hours every day. 24 hours after the last VOC exposure, MTT assay was carried out. B. Histological score based on the cumulative counting of the cell anomalies mentioned from the Hematoxylin and eosin staining (spongiosis, pyknotic nuclei, epidermal detachment).

REFERENCES

- Agier V, Oliviero P, Laine J, et al. (2012) Defective mitochondrial fusion, altered respiratory function, and distorted cristae structure in skin fibroblasts with heterozygous OPA1 mutations. *Biochim Biophys Acta* 1822:1570-80.
- Arican RY, Sahin Z, Ustunel I, et al. (2009) Effects of formaldehyde inhalation on the junctional proteins of nasal respiratory mucosa of rats. *Exp Toxicol Pathol* 61:297-305.
- Baraibar M, Hyzewicz J, Rogowska-Wrzesinska A, et al. (2014) Impaired metabolism of senescent muscle satellite cells is associated with oxidative modifications of glycolytic enzymes. *Free Radic Biol Med* 75 Suppl 1:S23.
- Baraibar MA, Ladouce R, Friguet B (2013) Proteomic quantification and identification of carbonylated proteins upon oxidative stress and during cellular aging. *J Proteomics* 92:63-70.
- Bourdin D, Desauziers V (2014) Development of SPME on-fiber derivatization for the sampling of formaldehyde and other carbonyl compounds in indoor air. *Anal Bioanal Chem* 406:317-28.
- Bulteau AL, Ikeda-Saito M, Szweda LI (2003) Redox-dependent modulation of aconitase activity in intact mitochondria. *Biochemistry* 42:14846-55.
- Bulteau AL, Lundberg KC, Humphries KM, et al. (2001) Oxidative modification and inactivation of the proteasome during coronary occlusion/reperfusion. *J Biol Chem* 276:30057-63.
- Bulteau AL, Lundberg KC, Ikeda-Saito M, et al. (2005) Reversible redox-dependent modulation of mitochondrial aconitase and proteolytic activity during in vivo cardiac ischemia/reperfusion. *Proc Natl Acad Sci U S A* 102:5987-91.
- Bulteau AL, Moreau M, Nizard C, et al. (2002) Impairment of proteasome function upon UVA- and UVB-irradiation of human keratinocytes. *Free Radic Biol Med* 32:1157-70.
- Bulteau AL, Petropoulos I, Friguet B (2000) Age-related alterations of proteasome structure and function in aging epidermis. *Exp Gerontol* 35:767-77.
- Dreiem A, Myhre O, Fonnum F (2003) Involvement of the extracellular signal regulated kinase pathway in hydrocarbon-induced reactive oxygen species formation in human neutrophil granulocytes. *Toxicol Appl Pharmacol* 190:102-10.
- Erjavec N, Bayot A, Gareil M, et al. (2013) Deletion of the mitochondrial Pim1/Lon protease in yeast results in accelerated aging and impairment of the proteasome. *Free Radic Biol Med* 56:9-16.
- Fishovitz J, Li M, Frase H, et al. (2011) Active-site-directed chemical tools for profiling mitochondrial Lon protease. *ACS Chem Biol* 6:781-8.
- Friguet B, Bulteau AL, Petropoulos I (2008) Mitochondrial protein quality control: implications in ageing. *Biotechnol J* 3:757-64.
- Friguet B, Szweda LI (1997) Inhibition of the multicatalytic proteinase (proteasome) by 4-hydroxy-2-nonenal cross-linked protein. *FEBS Lett* 405:21-5.
- Fujimaki H, Kurokawa Y, Kunugita N, et al. (2004) Differential immunogenic and neurogenic inflammatory responses in an allergic mouse model exposed to low levels of formaldehyde. *Toxicology* 197:1-13.
- Fujimaki H, Yamamoto S, Tin Tin Win S, et al. (2007) Effect of long-term exposure to low-level toluene on airway inflammatory response in mice. *Toxicol Lett* 168:132-9.
- Harving H, Korsgaard J, Pedersen OF, et al. (1990) Pulmonary function and bronchial reactivity in asthmatics during low-level formaldehyde exposure. *Lung* 168:15-21.
- Heck H, Casanova M (2004) The implausibility of leukemia induction by formaldehyde: a critical review of the biological evidence on distant-site toxicity. *Regul Toxicol Pharmacol* 40:92-106.
- Just J, Jung T, Friis NA, et al. (2015) Identification of an unstable 4-hydroxynoneal modification on the 20S proteasome subunit alpha7 by recombinant antibody technology. *Free Radic Biol Med* 89:786-92.
- Kawagishi H, Finkel T (2014) Unraveling the truth about antioxidants: ROS and disease: finding the right balance. *Nat Med* 20:711-3.
- Kisselev AF, van der Linden WA, Overkleeft HS (2012) Proteasome inhibitors: an expanding army attacking a unique target. *Chem Biol* 19:99-115.
- Krutmann J, Liu W, Li L, et al. (2014) Pollution and skin: from epidemiological and mechanistic studies to clinical implications. *J Dermatol Sci* 76:163-8.
- Larroque V, Desauziers V, Mocho P (2006) Comparison of two solid-phase microextraction methods for the quantitative analysis of VOCs in indoor air. *Anal Bioanal Chem* 386:1457-64.
- Lino dos Santos Franco A, Damazo AS, Beraldo de Souza HR, et al. (2006) Pulmonary neutrophil recruitment and bronchial reactivity in formaldehyde-exposed rats are modulated by mast cells and differentially by neuropeptides and nitric oxide. *Toxicol Appl Pharmacol* 214:35-42.
- Livnat-Levanon N, Kevei E, Kleifeld O, et al. (2014) Reversible 26S proteasome disassembly upon mitochondrial stress. *Cell Rep* 7:1371-80.
- Makrantonaki E, Vogel M, Scharffetter-Kochanek K, et al. (2015) [Skin aging: Molecular understanding of extrinsic and intrinsic processes]. *Hautarzt* 66:730-7.
- Mancebo SE, Wang SQ (2015) Recognizing the impact of ambient air pollution on skin health. *J Eur Acad Dermatol Venereol* 29:2326-32.
- Pariselli F, Sacco MG, Ponti J, et al. (2009) Effects of toluene and benzene air mixtures on human lung cells (A549). *Exp Toxicol Pathol* 61:381-6.
- Reeg S, Grune T (2015) Protein Oxidation in Aging: Does It Play a Role in Aging Progression? *Antioxid Redox Signal* 23:239-55.
- Rudzki E, Rebandel P, Grzywa Z (1989) Patch tests with occupational contactants in nurses, doctors and dentists. *Contact Dermatitis* 20:247-50.
- Sakai K, Norback D, Mi Y, et al. (2004) A comparison of indoor air pollutants in Japan and Sweden: formaldehyde, nitrogen dioxide, and chlorinated volatile organic compounds. *Environ Res* 94:75-85.
- Salthammer T, Mentese S, Marutzky R (2010) Formaldehyde in the indoor environment. *Chem Rev* 110:2536-72.
- Sarigiannis DA, Karakitsios SP, Gotti A, et al. (2011) Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk. *Environ Int* 37:743-65.
- Siems W, Grune T, Sommerburg O, et al. (2005) HNE and Further Lipid Peroxidation Products. *Biofactors* 24:1-4.
- Speit G, Schmid O, Neuss S, et al. (2008) Genotoxic effects of formaldehyde in the human lung cell line A549 and in primary human nasal epithelial cells. *Environ Mol Mutagen* 49:300-7.
- Takahashi S, Tsuji K, Fujii K, et al. (2007) Prospective study of clinical symptoms and skin test reactions in medical students exposed to formaldehyde gas. *J Dermatol* 34:283-9.
- Teng S, Beard K, Pourahmad J, et al. (2001) The formaldehyde metabolic detoxification enzyme systems

- and molecular cytotoxic mechanism in isolated rat hepatocytes. *Chem Biol Interact* 130-132:285-96.
- Ushio H, Nohara K, Fujimaki H (1999) Effect of environmental pollutants on the production of pro-inflammatory cytokines by normal human dermal keratinocytes. *Toxicol Lett* 105:17-24.
- Valacchi G, Sticozzi C, Pecorelli A, et al. (2012) Cutaneous responses to environmental stressors. *Ann N Y Acad Sci* 1271:75-81.
- Vierkotter A, Schikowski T, Ranft U, et al. (2010) Airborne particle exposure and extrinsic skin aging. *J Invest Dermatol* 130:2719-26.
- Wichmann G, Muhlenberg J, Fischader G, et al. (2005) An experimental model for the determination of immunomodulating effects by volatile compounds. *Toxicol In Vitro* 19:685-93.
- World Health Organization (2010) WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants. World Health Organization, Regional office for Europe.

Chapitre 4 : Projets de recherche

La pollution atmosphérique, son impact sur la santé humaine et son traitement font l'objet de nombreux travaux de recherche. Qu'ils soient consacrés à des études épidémiologiques, à la compréhension des mécanismes de toxicité ou à l'élaboration de matériaux et de procédés de traitement innovants, tous partagent les mêmes objectifs : améliorer le bien-être et la santé des Hommes mais également préserver l'environnement. Comme nous l'avons montré, la photocatalyse et la photosensibilisation sont des procédés d'oxydation avancée basés sur l'utilisation de l'énergie lumineuse pour initier des réactions chimiques utiles pour la dégradation de polluants organiques ou pour la synthèse de molécules à haute valeur ajoutée.

Ce chapitre sera consacré à différents sujets de recherche actuellement menés par notre équipe. Ils portent tout d'abord sur la compréhension des mécanismes d'oxydation photochimique par la mesure des espèces réactives de l'oxygène. Plusieurs sujets de recherche portent également sur le développement de matériaux photoactifs hybrides associant des matrices polymères et des photosensibilisateurs. Enfin, la présentation d'autres projets de recherche à l'interface de la chimie et de la biologie conclura ce manuscrit.

I. Mesure des espèces réactives de l'oxygène

Les espèces réactives de l'oxygène occupent une place centrale dans l'ensemble des travaux de recherche de notre équipe. En effet, comme nous l'avons vu dans le Paragraphe III du Chapitre 2, Les ROS sont émis par les semi-conducteurs et les photosensibilisateurs et participent aux réactions d'oxydo-réduction ou d'oxygénation utiles à la dépollution. Des ROS peuvent également être émis sous rayonnement lumineux par des produits présents dans l'environnement comme les acides humiques ou certains composés aromatiques issus de pollutions¹²⁶⁻¹²⁸ ou encore être émis par les cellules notamment lors de réactions enzymatiques dans la mitochondrie¹²⁹⁻¹³¹.

Les différentes espèces réactives de l'oxygène impliquées dans les réactions de photocatalyse ou de photosensibilisation sont : le radical hydroxyle (HO^\bullet), le radical anion superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'oxygène singulet ($^1\text{O}_2$). Leurs temps de demi-vie et leurs réactivités sont très différents. Ainsi, le radical hydroxyle, l'anion superoxyde et le peroxyde d'hydrogène sont capables d'initier des réactions d'oxydoréduction en fonction de leur potentiel redox et des conditions de pH (Figure 17). Le radical hydroxyle est un oxydant très puissant ($E^\circ(\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}) = 1,9 \text{ V}$ à pH 7) capable d'oxyder un grand nombre de composés et pouvant même aboutir à la minéralisation complète de composés carbonés. La détermination de sa durée de vie dépend grandement de son environnement et varie de quelques nanosecondes jusqu'à plusieurs microsecondes. Cependant, il est généralement convenu qu'une grande proximité entre la source d'émission de HO^\bullet et la molécule cible soit requise. La formation de radical hydroxyle HO^\bullet comme première espèce réactive de l'oxygène d'une part, ou l'action directe des trous (h^+) sur les molécules cibles d'autre part, font encore l'objet d'un débat dans la communauté scientifique de la photocatalyse.

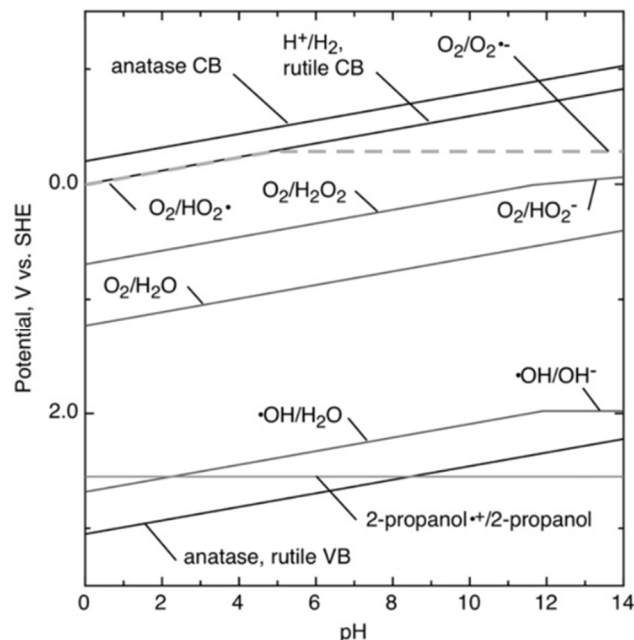


Figure 17 : Niveaux d'énergie de bande du TiO_2 et potentiels d'oxydoréduction des principaux ROS en fonction du pH (extrait de Fujishima et al 2008⁵⁰).

Le radical anion superoxyde ($O_2^{\cdot-}$) est un réducteur (potentiel $E^\circ(O_2/O_2^{\cdot-}) = -0,33$ V à pH7) dont la durée de vie est de l'ordre de la minute. Cependant, en condition acide ($< pK_a=4,7$) il peut rapidement se protoner et donner le radical hydroperoxyle (HO_2^{\cdot}). $O_2^{\cdot-}$ présente une réactivité intéressante notamment pour la décontamination bactérienne et peut être dismuté *in-vivo* par l'enzyme sulfoxyde dismutase (SOD) pour former H_2O_2 .

Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est l'espèce réactive dont la durée de vie est la plus longue (plusieurs heures) avec un $pK_a = 11,62$ et un potentiel $E^\circ(O_2/H_2O_2) = 0,46$ à pH7. Cette espèce réactive de l'oxygène est très utile pour la décontamination bactérienne mais peut être métabolisée par des enzymes catalases ou peroxydases.

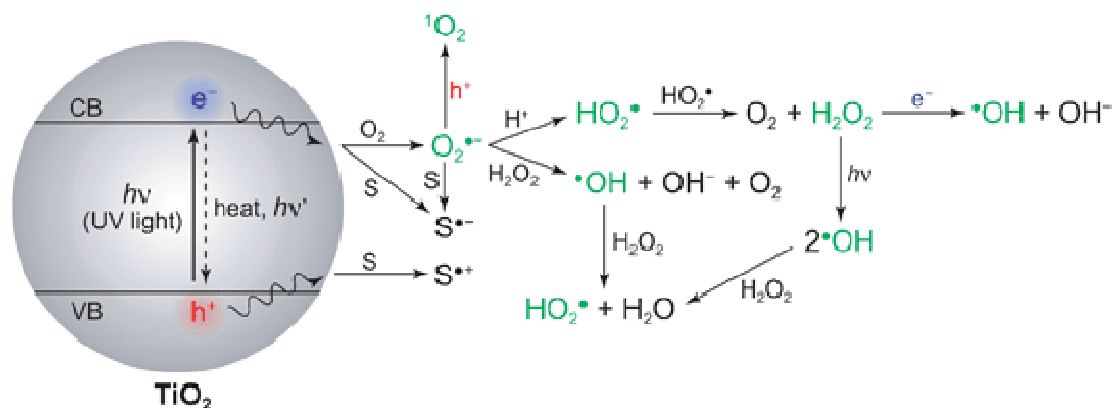
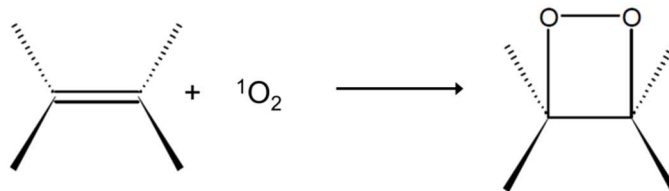


Figure 18 : Illustration schématique des interconversions des espèces réactives de l'oxygène émises par photocatalyse du TiO_2 (extrait de Tachikawa et Majima 2010)¹³². S : Substrat

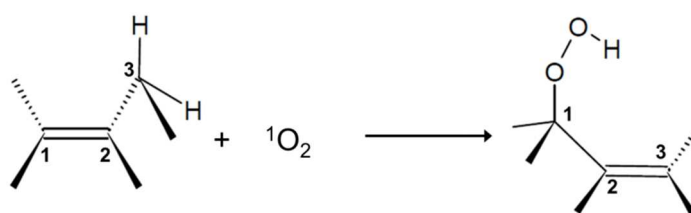
La détection et la quantification des espèces réactives de l'oxygène dans des milieux aussi variés que l'air, l'eau, ou des milieux biologiques est extrêmement complexe. En effet, ces espèces sont instables par nature et leurs voies de production sont interconnectées. Par exemple, il est possible d'obtenir H_2O_2 mais également HO^{\cdot} et 1O_2 à partir de $O_2^{\cdot-}$ (Figure 18). De plus les constantes cinétiques de réaction entre les différents ROS et les solvants ou les molécules présentes dans ces matrices sont très variables. En ce qui concerne la photothérapie dynamique, la compréhension est encore complexifiée par la production endogène de ROS, d'anti-oxydants et d'enzymes par les cellules en réponse à un stress ou comme conséquence d'une activité métabolique accrue¹³³.

L'oxygène singulet est formé directement par transfert d'énergie et éventuellement par oxydation du radical anion superoxyde par les trous générés sur le semi-conducteur^{132,134}. Il participe à des réactions de photo-oxygénation de composés électrophiles (Figure 19) dans des conditions douces très intéressantes en chimie pour la synthèse d'endopéroxydes¹³⁵ ou d'autres molécules pharmaceutiques à forte valeur ajoutée⁹³. Son temps de demi-vie relativement long (de l'ordre de plusieurs microsecondes dans l'eau) donne la possibilité à ce composé de diffuser relativement loin de son lieu de production (jusqu'à 300 nm dans des milieux physiologiques), de traverser des membranes cytoplasmiques et de réagir directement à l'intérieur de la cellule¹³⁶. La combinaison de ces deux paramètres font de l'oxygène singulet un réactif de choix pour la photothérapie dynamique de tumeurs cancéreuses¹³⁷.

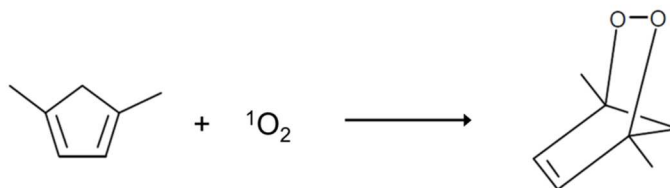
La présence simultanée de plusieurs espèces réactives de l'oxygène est un atout pour accélérer certaines décompositions, notamment dans le cas de polluants de natures variées dans une matrice complexe.



Équation 3 : Cycloaddition directe sur une double liaison activée.



Équation 4 : Réaction « ène » conduisant à la formation d'un endoperoxyde.



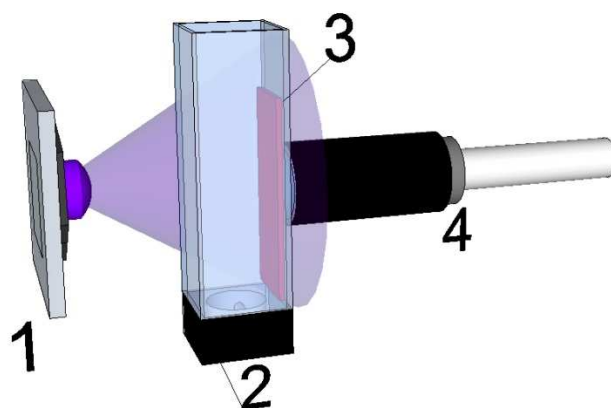
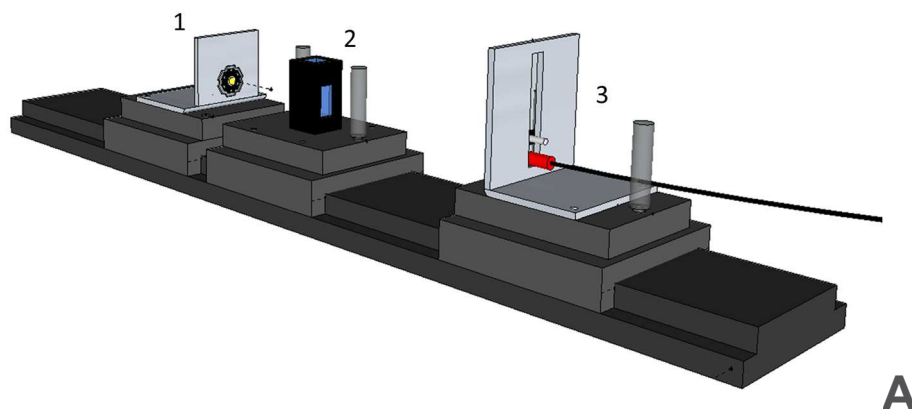
Équation 5 : Cycloaddition [2+2] de type Diels-Alder conduisant à la formation d'un endoperoxydes.

Figure 19 : Réactions caractéristiques de l'oxygène singulet (extrait de Technologie Photochimique¹³⁸).

A notre connaissance, il n'existe qu'une seule méthode qualitative et quantitative permettant la mesure directe de l'oxygène singulet par émission de phosphorescence à 1 270 nm. Le faible signal dans le proche infrarouge nécessite cependant un équipement très sensible que la plupart des équipes de recherche ne possèdent pas. La détection des autres espèces réactives est possible par Résonance Paramagnétique Electronique avec des pièges à spin (EPR Spin Trap) mais cette méthodologie n'est pas quantitative. De nombreuses sondes ont ainsi été développées pour permettre la détection indirecte et la quantification des ROS dans des solvants organiques, dans des solvants aqueux et même dans des cellules. Une bonne sonde doit être spécifique, sensible et facilement quantifiable. Les sondes actuellement disponibles (colorées ou fluorescentes) manquent généralement de spécificité, ce qui nécessite généralement d'ajouter des inhibiteurs (*scavengers*) eux-mêmes sélectifs. Ces *scavengers* comme l'azide de sodium pour $^1\text{O}_2$, l'enzyme superoxide dismutase (SOD) pour $\text{O}_2^{\cdot-}$, les enzymes peroxydase pour H_2O_2 ou le méthanol pour HO^{\cdot} présentent généralement une bonne sélectivité mais sont parfois incompatibles avec la mesure sur du vivant.

La connaissance des espèces réactives de l'oxygène émises par un photosensibilisateur ou un semi-conducteur permet non seulement de comprendre les mécanismes d'oxydation mais également d'orienter ces matériaux vers des applications pertinentes. Notre équipe étant impliquée dans plusieurs projets de recherche sur la photocatalyse ou la photosensibilisation dans l'eau ou pour des applications biologiques, nous avons décidé de mettre au point des méthodes de mesures indirectes des espèces réactives de l'oxygène émis dans l'eau.

Nous avons ainsi élaboré un montage permettant une exposition lumineuse contrôlée (Figure 20) et plusieurs méthodes de détection indirecte pour chaque espèce réactive de l'oxygène. Les poudres de semi-conducteurs sont déposées sur une lamelle de verre puis placées dans une cuve de fluorimétrie en quartz équipée d'un barreau magnétique. L'ensemble est placé devant une source lumineuse constituée d'une LED à haute puissance dont l'irradiance est mesurée à la position de l'échantillon par spectroradiométrie.



B

Figure 20 : Schéma du montage pour la mesure d'espèces réactives de l'oxygène émises par des semi-conducteurs ou photosensibilisateurs.

A : banc optique sur lequel coulissent trois modules. 1 : module d'éclairage équipé d'une LED. 2 : module échantillon. 3 : module de mesure spectroradiométrique.

B : détail du montage : la LED (1) est placée face à la cuve de fluorimétrie (2) dans laquelle est introduit l'échantillon déposé sur une lamelle de verre (3). La sonde spectroradiométrique (4) est placée à la même position que l'échantillon pour mesurer la puissance lumineuse reçue.

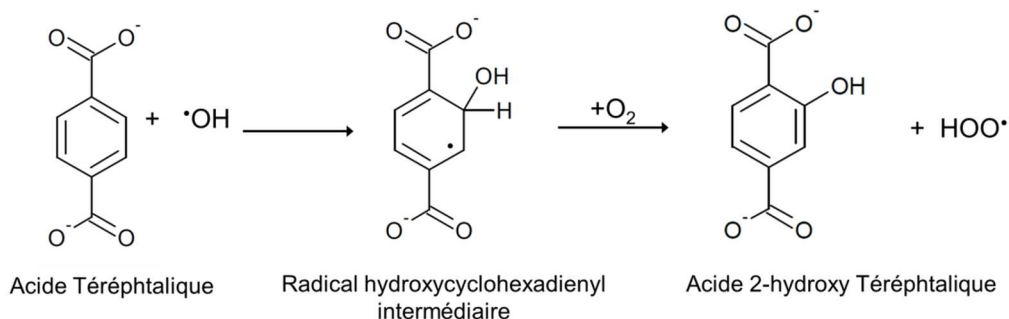
Les radicaux hydroxyles sont quantifiés par mesure de fluorescence de l'acide 2-hydroxy-téréphtalique (Équation 8), l'anion superoxyde par l'absorbance du Formazan formé à partir du XTT (2,3-bis-(2-Methoxy-4-Nitro-5-Sulfo-phenyl)-2H-Tetrazolium-5-Carboxanilide) après une étape de désorption à pH >12 (Équation 9), le peroxyde d'hydrogène par absorbance de l'ABTS (2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonique acide) en présence de *Horseradish peroxydase* (HRP) (Équation 10) et enfin l'oxygène singulet par mesure HPLC UV de l'alcool furfurylique (Équation 11). Lorsque l'absorbance photonique de l'échantillon peut être mesurée nous calculons des rendements quantiques ϕ (Équation 7). A défaut les résultats sont exprimés en efficacité photonique π (Équation 6).

$$\pi = \frac{\text{moles ROS formé}}{\text{moles photon émis}}$$

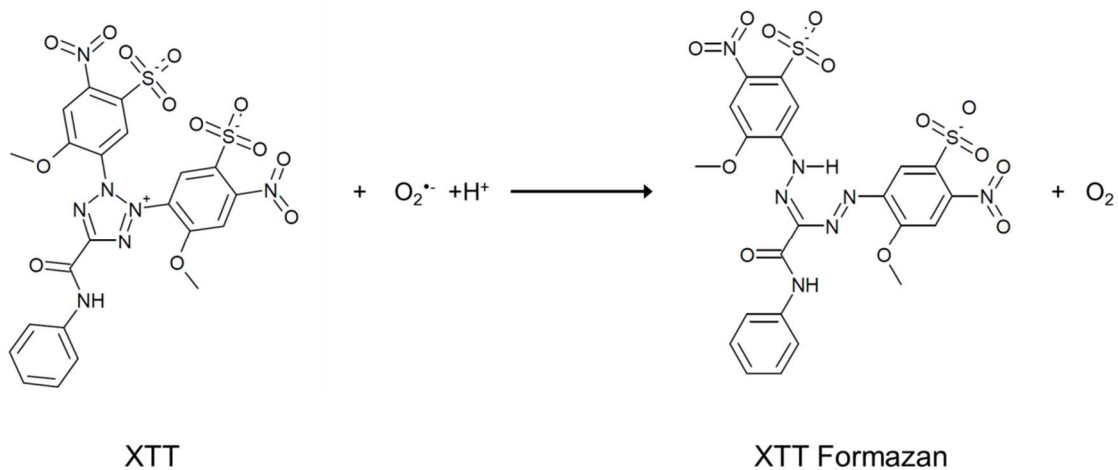
Équation 6 : Calcul de l'efficacité photonique.

$$\phi = \frac{\text{moles ROS formé}}{\text{moles photon absorbé}} = \frac{\text{moles ROS formé}}{(1 - 10^{-A}) \times \text{moles photon émis}}$$

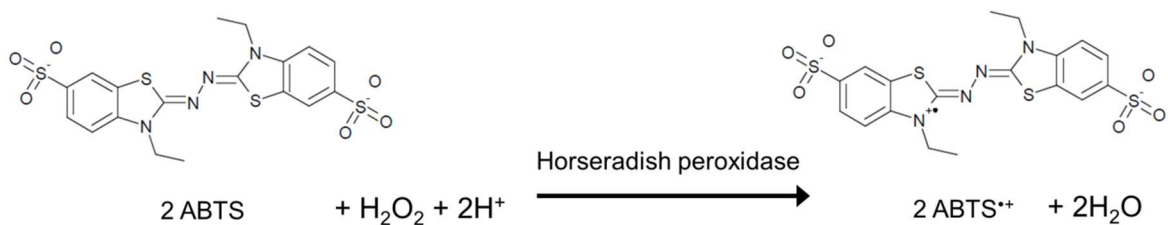
Équation 7 : Calcul du rendement quantique. A : Absorbance



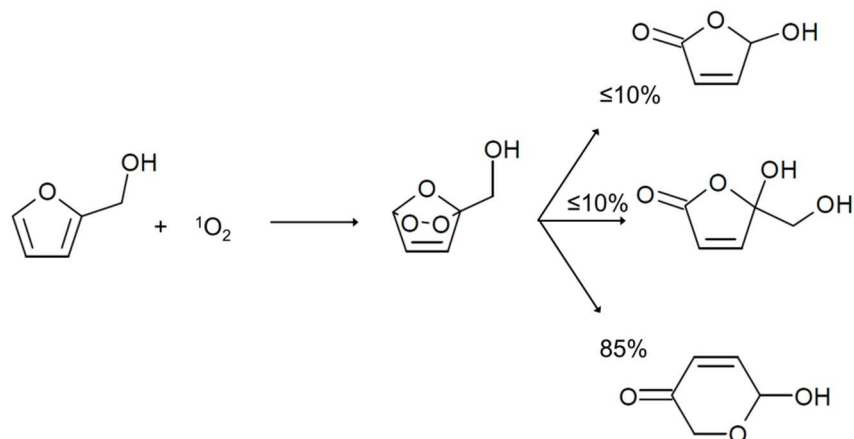
Équation 8 : Oxydation de l'acide téréphtalique avec le radical hydroxyle pour donner l'acide 2 hydroxytéréphtalique fluorescent (λ_{exc} 315 nm λ_{em} 420 nm)¹³⁹.



Équation 9 : Réduction du XTT par le radical anion superoxyde pour former le formazan¹⁴⁰.



Équation 10 : Réaction de l'ABTS avec le peroxyde d'hydrogène catalysée par la horseradish peroxidase.



Équation 11 : Réaction de l'alcool furfurylique avec l'oxygène singlet pour former majoritairement la pyranone¹⁴¹.

Les résultats très intéressants obtenus avec les photosensibilisateurs ou les TiO_2 couplés à des plasmons Or/Argent¹⁴² nous permettent de comprendre les mécanismes d'action de ces matériaux sous rayonnement UV et visible. Ils seront soumis très prochainement pour publication. Nous avons d'ores et déjà solutionné plusieurs verrous techniques, notamment la désorption du XTT et du formazan sur les semi-conducteurs (TiO_2 et ZnO) et sur la silice, ce qui peut fausser les mesures d'anion superoxyde. Ces méthodologies robustes mises au point pour la mesure d'espèces réactives de l'oxygène dans l'eau peuvent désormais être appliquées à d'autres matériaux dans le cadre de collaborations académiques. Elles seront prochainement utilisées pour une étude prospective de photosensibilisateurs organiques biosourcés.

Enfin les mesures de ROS émis par les photosensibilisateurs seront également mises en perspective avec des activités bactéricides mesurées au laboratoire. En effet, bien qu'un consensus semble apparaître au sein de la communauté scientifique sur l'inactivation bactérienne par photocatalyse, de nombreuses questions demeurent. Un mécanisme en deux temps créant tout d'abord des dommages externes puis des dommages internes chez les bactéries semble correspondre à la plupart des observations. Cependant, les efficacités dépendent grandement de la bactérie modèle utilisée. En effet, l'inactivation semble plus efficace lorsque la structure de l'enveloppe externe (membrane plasmique et paroi) de la cellule est plus simple. Ainsi une certaine hiérarchie¹⁴³ se dessine dans laquelle les bactéries à gram négatif seraient plus sensibles que les bactéries à gram positif. Les spores produites par certaines souches bactériennes seraient les plus réfractaires au traitement par photocatalyse. Les actions du radical hydroxyle¹¹³ et de l'anion superoxyde¹¹⁷ semblent être primordiales pour l'attaque externe, notamment par peroxydation lipidique. L'oxygène singulet est également capable d'inactiver certaines bactéries de façon très efficace^{144,145} mais son mécanisme d'action fait encore l'objet de débats. Le peroxyde d'hydrogène quant à lui semble être l'espèce réactive de l'oxygène contre laquelle les bactéries sont les mieux adaptées¹⁴⁶. Il serait intéressant d'étudier l'inactivation de plusieurs types de souches bactériennes par des photosensibilisateurs et des semi-conducteurs dont des profils d'émission de ROS auraient été caractérisés afin d'identifier les associations de ROS les plus performantes pour chaque type de contaminant. En effet, l'aspect non sélectif des ROS est particulièrement intéressant contre les souches résistantes aux antibiotiques conventionnels.

Au-delà des actions biocides pour la décontamination bactérienne, l'émission de ROS par des semi-conducteurs ou des photosensibilisateurs est également très intéressante pour le traitement de cellules cancéreuses. Grâce aux collaborations engagées avec le Dr Anne-Laure BULTEAU de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon, spécialisée dans le stress oxydant et le Pr Fabrice FLEURY, de l'Université de Nantes, spécialisé dans les dommages à l'ADN, nous mettons en commun nos compétences afin de caractériser la réactivité photochimique des photosensibilisateurs et de mesurer la réponse biologique pour une utilisation en photothérapie dynamique. Ce consortium est également impliqué dans l'étude de toxicité cutanée des COV.

II. Matériaux hybrides

L'immobilisation de semi-conducteurs ou de photosensibilisateurs sur des supports organiques ou inorganiques permet un usage simplifié pour le traitement de l'eau, de l'air, la synthèse chimique ou la photothérapie dynamique. Après avoir développé des textiles pour l'inactivation bactérienne, des photosensibilisateurs greffés sur silice¹³⁵ et des films photocatalytiques¹⁴⁷, notre équipe de recherche s'oriente désormais vers le développement de matériaux hybrides couplant les matrices polymères et la photochimie. Dans le cadre d'une thèse, un matériau polystyrène structuré en nids d'abeilles sur lequel est greffé du rose bengale¹⁴⁸ a déjà été élaboré et son activité en solution a été mesurée. Nous sommes associés dans le cadre de deux nouveaux contrats soutenus par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) pour l'élaboration de matériaux hybrides polymères-photosensibilisateurs.

Dans le premier projet, PICPOSS (**P**rocédé **I**ntensifié **C**ontinu de **P**hoto-**O**xygénéation avec **S**ensibilisateur **S**upporté), l'objectif est de développer un procédé continu en microréacteur pour la production par photo-oxygénation sensibilisée de molécules d'intérêt pour la chimie fine et l'industrie pharmaceutique. Notre contribution portera naturellement sur la recherche prospective de photosensibilisateurs supportés sur polymères, la caractérisation de leurs rendements quantiques de production d'oxygène singulet et la mesure d'efficacité après greffage. Un chercheur post doctoral a été recruté pour développer la partie greffage et sera formé pour la caractérisation de l'absorption photonique du matériau hybride. De nouveaux réacteurs et de nouvelles sources lumineuses adaptés à la morphologie des matériaux et à leur absorbance spectrale seront construits afin d'évaluer leur efficacité sur des réactions modèles. La miniaturisation du montage et son optimisation seront effectuées par un autre partenaire de ce projet.

Le second projet Funpolysurf (**F**unctionnalized **P**olymeric **S**urface) porte sur l'élaboration de surfaces polymères structurées fonctionnelles à partir de nanoparticules polymères photo-actives. Une thèse portera sur la synthèse de nanoparticules constituées d'un cœur hydrophobe et d'une écorce hydrophile liée de manière covalente au cœur et contenant le photo-sensibilisateur organique. Après avoir été caractérisées, ces nanoparticules formeront un film dont la résistance mécanique et les propriétés d'absorbance photonique seront mesurées. Au terme de ces étapes d'élaboration et de caractérisation, l'émission d'oxygène singulet et éventuellement des autres espèces réactives de l'oxygène seront quantifiées. Ces films polymères photoactifs pourront être utilisés comme surfaces bio-statiques ou biocides très utiles dans les hôpitaux et les crèches pour limiter les contaminations bactériennes commensales. Nous testerons donc *in-fine* les capacités de ces matériaux à inactiver des bactéries fécales ou des bactéries résistantes à certains antibiotiques.

Le dernier projet de recherche sur des matériaux hybrides associant les polymères et la photocatalyse, porte sur l'amélioration de l'efficacité des films étanches PE-TiO₂ développés en collaboration avec la société Arkema pour la fumigation. Nous travaillons actuellement sur de nouveaux films capables d'oxyder le DMDS sous serres agricoles où l'irradiance UV est atténuée par les matériaux constituant des serres. Nous comparons plusieurs photocatalyseurs commerciaux respectants le cahier des charges de l'élaboration des films (masse volumique, taille de particules, surface spécifique). Nous mesurons leur absorbance spectrale dans la matrice PE et leurs efficacités vis-à-vis de l'acétone et du DMDS dans les conditions définies au cours de la précédente collaboration de recherche. Nous réalisons également une étude prospective sur d'autres semi-conducteurs ou photosensibilisateurs actifs dans le visible et capables d'oxyder le DMDS.

III. Recherche à l'interface Photochimie / Biologie

La complémentarité de nos compétences en photochimie et en biologie ouvre des perspectives de recherche sur des sujets très variés et particulièrement d'actualité. Dans ce dernier chapitre seront présentés deux exemples de sujets de recherche à cette interface : le premier sur la nano-toxicité du TiO_2 et le second sur la photo-toxicité des encres de tatouages

A. Nano-toxicité du TiO_2

Nous avons rappelé dans ce manuscrit que les semi-conducteurs présentent des propriétés extrêmement intéressantes notamment en photocatalyse pour la destruction des polluants. Le dioxyde de titane en est la tête de file, d'une part grâce à son faible coût et, d'autre part grâce à sa grande stabilité. Ses propriétés optiques d'absorbance des rayonnements ultraviolets et de réflectance de la lumière visible en font un composé particulièrement intéressant pour de nombreuses applications. Pour simplifier, il est possible de retrouver du dioxyde de titane dans de nombreux produits manufacturés qui sont blancs ou pigmentés.

Pour augmenter les performances de ce semi-conducteur et pour en acquérir de nouvelles, une avancée technologique considérable a eu lieu ces dernières années grâce aux nanoparticules. En effet, des objets de taille nanométrique présentent des surfaces spécifiques grandement augmentées et développent ainsi de nouvelles propriétés optiques, catalytiques ou conductrices. Ces nouvelles aptitudes de ce matériau d'origine minérale soulèvent de nombreuses inquiétudes quant à sa dangerosité pour l'environnement et la santé humaine. Ainsi, en 2006, le CIRC a classé le TiO_2 comme potentiellement cancérigène pour l'homme en se basant sur des études scientifiques de toxicité réalisées sur le modèle animal ou sur cellules en culture et ce, bien qu'aucune étude épidémiologique réalisée sur les « travailleurs du TiO_2 », c'est-à-dire les personnes les plus exposées aux poussières de dioxyde de titane, n'ait montré d'augmentation statistique du risque cancéreux¹⁴⁹. Cependant, malgré ces alertes, l'utilisation de nano- TiO_2 n'a cessé de se diversifier, faisant de ce matériau un des « nano » les plus produits au monde et par conséquent, des plus émis dans l'environnement. Ainsi, il est possible de retrouver à la fois du dioxyde de titane « nano » et « pigmentaire » dans de nombreux produits (peintures, papiers, plastiques, céramiques, résines de synthèse...), y compris dans des denrées alimentaires (médicaments, dentifrices, chewing-gum, fromages industriels, pâtisseries, confiseries) ou des produits cosmétiques (crèmes solaires, maquillage, crèmes hydratantes).

La réglementation devient de plus en plus contraignante pour l'utilisation des nanoparticules. En effet, depuis 2013 les entreprises françaises doivent déclarer auprès de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) les quantités supérieures à 100 g de substances à l'état nanoparticulaire produites, importées ou distribuées¹⁵⁰. Depuis 2014, l'étiquetage des produits alimentaires contenant des nanoparticules devrait être obligatoire en Europe mais cette mesure n'est pas toujours appliquée. De nombreuses études réalisées par des associations de consommateurs révèlent périodiquement l'exposition du grand public à ces nano-objets et réclament un moratoire sur leur utilisation (*Des nanoparticules dans nos assiettes Le Monde 15/06/2016*). C'est dans ce contexte que le CIRC réfléchit actuellement à un nouveau classement du TiO_2 dans son ensemble comme cancérigène pour l'homme (2A). En effet, il n'existe pas encore de classification distincte entre une substance à l'état nanométrique et la même substance à l'état micrométrique et c'est donc l'ensemble qui est classé en fonction du plus grand risque rencontré.

Bien que de très nombreuses études aient été réalisées sur la toxicité des nanoparticules de TiO_2 , rares sont celles qui prennent en compte la composante photochimique de ce problème. En

effet, le TiO_2 comme d'autres composés minéraux (SiO_2 , ZnO) présente un certain risque inflammatoire, même à l'obscurité, lorsqu'il est appliqué sur des cellules en culture. Mais il convient cependant de faire la distinction entre toxicité et photo-toxicité. En effet, les ROS émis par le TiO_2 pourraient expliquer les effets cancérogènes et mutagènes mesurés sur des cellules en culture. Cette distinction pourrait être une explication de la dichotomie entre les mesures réalisées sur des cellules en culture au laboratoire et les études épidémiologiques. Grâce à nos compétences croisées en biologie et en photochimie, nous pourrions mener une étude de photo-toxicité de nanoparticules de dioxyde de titane en prenant toutes les précautions pour éviter l'exposition lumineuse car, comme plusieurs études l'ont montré, quelques $\mu\text{W cm}^{-2}$ de rayonnement UVA suffisent à provoquer l'émission de ROS¹⁵¹⁻¹⁵³.

Selon notre perception de la problématique, l'essentiel du risque apporté par le nano- TiO_2



serait plutôt environnemental. En effet, après sa consommation, le dioxyde de titane est émis dans l'environnement et plus particulièrement dans les eaux douces et les océans. Plusieurs études ont également montré une toxicité potentielle du TiO_2 pour le phytoplancton⁶⁵. Ces études réalisées au laboratoire mériteraient également d'être appréhendées du côté photo-toxicité en montrant non seulement l'état d'agglomération des nano-objets dans des matrices environnementales mais également leurs capacités à émettre des ROS sous des irradiances réelles.

B. Photo-toxicité des encres de tatouages

Pour terminer, il existe un domaine de recherche scientifique à l'interface de la photochimie et de la biologie associant les pigments, la lumière et la toxicité cutanée : la photo-toxicité des encres de tatouages. Le tatouage est un ornement cosmétique permanent réalisé par injection cutanée de pigments. Historiquement réalisés pour des raisons rituelles et culturelles, les tatouages sont devenus esthétiques et se sont grandement popularisés et diversifiés, faisant appel à des encres de synthèse de plus en plus variées. Du fait de l'exposition de ces tatouages cosmétiques aux rayonnements solaires et de l'augmentation des réactions allergiques, la question de leur toxicité a rapidement été soulevée. Ainsi plusieurs pigments sont d'ores et déjà interdits pour cette utilisation^{154,155}.



Ces tatouages peuvent être retirés par chirurgie ou « effacés » par photo-blanchiment au laser. Cette dernière technique n'est cependant pas utilisable pour tous les pigments et certains d'entre eux réagissent à cette source lumineuse intense en changeant de couleur ou en devenant plus sombres. Ceci constitue le premier indice d'une certaine photo-réactivité de ces pigments. Le deuxième indice est corrélé à un changement de protocole pour le marquage des animaux de laboratoire qui désormais sont tatoués. Certaines

souris modèles, utilisées pour leur aptitude à développer des tumeurs cancéreuses induites par les rayonnements UV, ont montré une prédominance pour l'apparition de ces tumeurs en périphérie des tatouages. Cette observation peut être liée soit au traumatisme physique créé par le tatouage soit à la photo-toxicité de ces encres.

Grâce à nos compétences en photochimie, nous pourrions étudier certaines encres et les sous-produits éventuellement formés à la suite d'une exposition lumineuse intense. Nous pourrions également étudier l'émission d'espèces réactives de l'oxygène par ces pigments organiques et mener des études sur nos modèles de kératinocytes et de biopsies de peaux. Enfin, grâce au consortium constitué du Professeur FLEURY de l'Université de Nantes, du Professeur Hamid REZA REZVANI, du Docteur Rodrigues ROSSIGNOL de l'Université de Bordeaux et du Docteur Anne-Laure BULTEAU de l'ENS de Lyon, nous pourrions étudier la réponse cellulaire (stress oxydant, dommages à l'ADN et cancérisation).

Bibliographie

1. Marelli, L. Contribution of natural sources to air pollution levels in the EU-a technical basis for the development of guidance for the Member States. *Inst. Environ. Sustain.* (2007).
2. Vogiannis, E. G. & Nikolopoulos, D. Radon Sources and Associated Risk in Terms of Exposure and Dose. *Front. Public Health* **2**, (2015).
3. Mosley, S. in *The Basic Environmental History* (eds. Agnoletti, M. & Neri Seneri, S.) **4**, 143–169 (Springer International Publishing, 2014).
4. Brimblecombe, P. *The big smoke: a history of air pollution in London since medieval times.* (Methuen, 1987).
5. Organization, W. H. & others. WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: global update 2005: summary of risk assessment. (2006).
6. *Economic cost of health impact of air pollution in Europe.* (2015).
7. United Nation. *Report of the United Nations Conference on the human environment.* (1972).
8. World Health Organization. *Health risk assessment air pollution General principles.* (World Health Organization).
9. Leung, D. Y. C. Outdoor-indoor air pollution in urban environment: challenges and opportunity. *Front. Environ. Sci.* **2**, (2015).
10. Cohen, A. J. & Pope, C. A. Lung cancer and air pollution. *Environ. Health Perspect.* **103**, 219–224 (1995).
11. *Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France – Séries sectorielles et analyses étendues.* (CITEPA, 2015).
12. Monnoyer-Smith, L., Bottin, A. & Le Moullec, A. Bilan de la qualité de l'air en France. *Commis. Général Au Dév. Durable* (2015).
13. Tsakas, M. P., Siskos, A. P. & Siskos, P. *Indoor Air Pollutants and the Impact on Human Health.* (INTECH Open Access Publisher, 2011).
14. Kirchner, S. *et al.* Indoor air quality in French housing. *Environ. Risques Santé* **6**, 259–269 (2007).
15. Gallego, E., Roca, X., Perales, J. F. & Guardino, X. Determining indoor air quality and identifying the origin of odour episodes in indoor environments. *J. Environ. Sci.* **21**, 333–339 (2009).
16. Zeghnoun, A., Dor, F. & Grégoire, A. Description du budget espace-temps et estimation de l'exposition de la population française dans son logement. *Inst. Veille Sanit. Qual. L'air Intér. Dispon. Sur Www Air-Interieur Org* (2010).
17. Straif, K., Cohen, A. & Samet, J. Air pollution and cancer. *IARC Sci. Publ.*
18. Nakaoka, H. *et al.* Correlating the symptoms of sick-building syndrome to indoor VOCs concentration levels and odour. *Indoor Built Environ.* **23**, 804–813 (2014).
19. Brits, P. J. Indoor Air Facts No. 4, Sick Building Syndrome. (2011). Available at: www.epa.gov/iaq/pubs/sbs. (Accessed: 3rd May 2016)
20. *Impact sanitaire du radon domestique : de la connaissance à l'action.* (Office for Official Publications of the European Communities, 2006).
21. Verrier, A. *et al.* Les intoxications au monoxyde de carbone survenues en France métropolitaine en 2007. *BEH Bull. Épidémiologique Hebd.* **1**, (2010).
22. Tipim, D. *Premier semestre.* **1**, (Chacalprod, 2008).
23. Desauzier, V. Analyse des COV en traces dans l'air - Méthodes de prélèvement | Techniques de l'Ingénieur. *Tech. L'Ingénieur J* (2009).

24. TRAN-THI, T.-H. Matériaux hybrides nanoporeux pour la détection de polluants de l'air intérieur. *Tech. L'Ingénieur J* (2015).
25. Zaatari, M. *et al.* Ventilation and indoor air quality in retail stores: A critical review. *HVACR Res.* **20**, 276–294 (2014).
26. LE CLOIREC, P. *Les composés organiques volatiles dans l'environnement.* (Lavoisier, 1998).
27. Le Cloirec, P. & Faur, C. in *Interface Science and Technology* (ed. Bandosz, T. J.) **7**, 375–419 (Elsevier, 2006).
28. Tao, Y., Kanoh, H., Abrams, L. & Kaneko, K. Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.* **106**, 896–910 (2006).
29. Kim, K.-J. & Ahn, H.-G. The effect of pore structure of zeolite on the adsorption of VOCs and their desorption properties by microwave heating. *Microporous Mesoporous Mater.* **152**, 78–83 (2012).
30. Brosillon, S., Manero, M.-H. & Foussard, J.-N. Mass transfer in VOC adsorption on zeolite: experimental and theoretical breakthrough curves. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 3571–3575 (2001).
31. Bicocchi, S., Boulinguez, M. & Diard, K. *Les polluants et les techniques d'épuration des fumées.* (2009).
32. Mølgaard, B., Koivisto, A. J., Hussein, T. & Hämeri, K. A New Clean Air Delivery Rate Test Applied to Five Portable Indoor Air Cleaners. *Aerosol Sci. Technol.* **48**, 409–417 (2014).
33. LE CLOIREC, P. Procédés de dépollution des émissions gazeuses industrielles. *Tech. L'Ingénieur J* (2016).
34. Luengas, A. *et al.* A review of indoor air treatment technologies. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **14**, 499–522 (2015).
35. McNevin, D. & Barford, J. Biofiltration as an odour abatement strategy. *Biochem. Eng. J.* **5**, 231–242 (2000).
36. Zilli, M., Fabiano, B., Ferraiolo, A. & Converti, A. Macro-kinetic investigation on phenol uptake from air by biofiltration: Influence of superficial gas flow rate and inlet pollutant concentration. *Biotechnol. Bioeng.* **49**, 391–398 (1996).
37. Zhao, P., Siegel, J. A. & Corsi, R. L. Ozone removal by HVAC filters. *Atmos. Environ.* **41**, 3151–3160 (2007).
38. Thevenet, F., Sivachandiran, L., Guaitella, O., Barakat, C. & Rousseau, A. Plasma-catalyst coupling for volatile organic compound removal and indoor air treatment: a review. *J. Phys. Appl. Phys.* **47**, 224011 (2014).
39. Karatum, O. & Deshusses, M. A. A comparative study of dilute VOCs treatment in a non-thermal plasma reactor. *Chem. Eng. J.* **294**, 308–315 (2016).
40. Penetrante, B. M. *et al.* Identification of mechanisms for decomposition of air pollutants by non-thermal plasma processing. *Plasma Sources Sci. Technol.* **6**, 251 (1997).
41. Van Durme, J., Dewulf, J., Leys, C. & Van Langenhove, H. Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review. *Appl. Catal. B Environ.* **78**, 324–333 (2008).
42. Zhao, W., Yang, Y., Dai, J., Liu, F. & Wang, Y. VUV photolysis of naphthalene in indoor air: Intermediates, pathways, and health risk. *Chemosphere* **91**, 1002–1008 (2013).
43. Tseng, C.-C. & Li, C.-S. Inactivation of Virus-Containing Aerosols by Ultraviolet Germicidal Irradiation. *Aerosol Sci. Technol.* **39**, 1136–1142 (2005).
44. Fujishima, A. & Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
45. Oturan, M. A. & Aaron, J.-J. Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **44**, 2577–2641 (2014).
46. Zhang, Z., Jiang, Z. & Shangguan, W. Low-temperature catalysis for VOCs removal in technology and application: A state-of-the-art review. *Catal. Today* **264**, 270–278 (2016).

47. Schneider, J. *et al.* Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chem. Rev.* **114**, 9919–9986 (2014).
48. Nakata, K. & Fujishima, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **13**, 169–189 (2012).
49. Gaya, U. I. & Abdullah, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **9**, 1–12 (2008).
50. Fujishima, A., Zhang, X. & Tryk, D. A. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **63**, 515–582 (2008).
51. Li, X., Yu, J. & Jaroniec, M. Hierarchical photocatalysts. *Chem Soc Rev* **45**, 2603–2636 (2016).
52. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. & Bahnemann, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**, 69–96 (1995).
53. Guillard, C. *et al.* Comparison of various titania samples of industrial origin in the solar photocatalytic detoxification of water containing 4-chlorophenol. *Catal. Today* **54**, 217–228 (1999).
54. Thevenet, F., Guaïtella, O., Herrmann, J. M., Rousseau, A. & Guillard, C. Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts. *Appl. Catal. B Environ.* **61**, 58–68 (2005).
55. Liu, I. *et al.* The photocatalytic decomposition of microcystin-LR using selected titanium dioxide materials. *Chemosphere* **76**, 549–553 (2009).
56. Alonso-Tellez, A., Masson, R., Robert, D., Keller, N. & Keller, V. Comparison of Hombikat UV100 and P25 TiO₂ performance in gas-phase photocatalytic oxidation reactions. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **250**, 58–65 (2012).
57. Verbruggen, S. W. *et al.* Factors driving the activity of commercial titanium dioxide powders towards gas phase photocatalytic oxidation of acetaldehyde. *Catal. Sci. Technol.* **2**, 2311 (2012).
58. Liu, X.-W., Li, W.-W. & Yu, H.-Q. Cathodic catalysts in bioelectrochemical systems for energy recovery from wastewater. *Chem Soc Rev* **43**, 7718–7745 (2014).
59. Mendive, C. B., Hansmann, D., Bredow, T. & Bahnemann, D. New Insights into the Mechanism of TiO₂ Photocatalysis: Thermal Processes beyond the Electron–Hole Creation. *J. Phys. Chem. C* **115**, 19676–19685 (2011).
60. You, Y. & Nam, W. Designing photoluminescent molecular probes for singlet oxygen, hydroxyl radical, and iron–oxygen species. *Chem Sci* **5**, 4123–4135 (2014).
61. Vasilache, T., Lazar, I., Stamate, M., Nedeff, V. & Lazar, G. Possible Environmental Risks of Photocatalysis used for Water and Air Depollution - Case of Phosgene Generation. *APCBEE Procedia* **5**, 181–185 (2013).
62. Bahnemann, D. W. Ultrasmall Metal Oxide Particles: Preparation, Photophysical Characterization, and Photocatalytic Properties. *Isr. J. Chem.* **33**, 115–136 (1993).
63. Beydoun, D., Amal, R., Low, G. & McEvoy, S. Role of nanoparticles in photocatalysis. *J. Nanoparticle Res.* **1**, 439–458 (1999).
64. Bianchi, C. L. *et al.* Pigmentary TiO₂: A challenge for its use as photocatalyst in NO_x air purification. *Chem. Eng. J.* **261**, 76–82 (2015).
65. Miller, R. J., Bennett, S., Keller, A. A., Pease, S. & Lenihan, H. S. TiO₂ Nanoparticles Are Phototoxic to Marine Phytoplankton. *PLOS ONE* **7**, e30321 (2012).
66. Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K. & Saint, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.* **44**, 2997–3027 (2010).
67. Lee, K.-C. & Choo, K.-H. Optimization of flocculation conditions for the separation of TiO₂ particles in coagulation-photocatalysis hybrid water treatment.

- Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **78**, 11–16 (2014).
68. Kartheuser, B., Costarramone, N., Pigot, T. & Lacombe, S. NORMACAT project: normalized closed chamber tests for evaluation of photocatalytic VOC treatment in indoor air and formaldehyde determination. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **19**, 3763–3771 (2012).
 69. Costarramone, N., Kartheuser, B., Pecheyran, C., Pigot, T. & Lacombe, S. Efficiency and harmfulness of air-purifying photocatalytic commercial devices: From standardized chamber tests to nanoparticles release. *Catal. Today* **252**, 35–40 (2015).
 70. Mills, A., Hill, C. & Robertson, P. K. J. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **237**, 7–23 (2012).
 71. Grandcolas, M. *et al.* Self-decontaminating layer-by-layer functionalized textiles based on WO₃-modified titanate nanotubes. Application to the solar photocatalytic removal of chemical warfare agents. *Appl. Catal. Gen.* **391**, 455–467 (2011).
 72. Hernández-Alonso, M. D., Fresno, F., Suárez, S. & Coronado, J. M. Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities. *Energy Environ. Sci.* **2**, 1231 (2009).
 73. Pelaez, M. *et al.* A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl. Catal. B Environ.* **125**, 331–349 (2012).
 74. Asahi, R., Morikawa, T., Irie, H. & Ohwaki, T. Nitrogen-Doped Titanium Dioxide as Visible-Light-Sensitive Photocatalyst: Designs, Developments, and Prospects. *Chem. Rev.* **114**, 9824–9852 (2014).
 75. Verbruggen, S. W. TiO₂ photocatalysis for the degradation of pollutants in gas phase: From morphological design to plasmonic enhancement. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **24**, 64–82 (2015).
 76. Rawal, S. B., Bera, S., Lee, D., Jang, D.-J. & Lee, W. I. Design of visible-light photocatalysts by coupling of narrow bandgap semiconductors and TiO₂: effect of their relative energy band positions on the photocatalytic efficiency. *Catal. Sci. Technol.* **3**, 1822 (2013).
 77. Borgwardt, M. *et al.* Charge Transfer Dynamics at Dye-Sensitized ZnO and TiO₂ Interfaces Studied by Ultrafast XUV Photoelectron Spectroscopy. *Sci. Rep.* **6**, 24422 (2016).
 78. Semlali, S. *et al.* Mesoporous Pt-TiO₂ thin films: Photocatalytic efficiency under UV and visible light. *Appl. Catal. B Environ.* **150–151**, 656–662 (2014).
 79. Zhang, R., Elzatahry, A. A., Al-Deyab, S. S. & Zhao, D. Mesoporous titania: From synthesis to application. *Nano Today* **7**, 344–366 (2012).
 80. Nuansing, W., Ninmuang, S., Jareenboon, W., Maensiri, S. & Seraphin, S. Structural characterization and morphology of electrospun TiO₂ nanofibers. *Mater. Sci. Eng. B* **131**, 147–155 (2006).
 81. Christoforidis, K. C., Sengele, A., Keller, V. & Keller, N. Single-Step Synthesis of SnS₂ Nanosheet-Decorated TiO₂ Anatase Nanofibers as Efficient Photocatalysts for the Degradation of Gas-Phase Diethylsulfide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 19324–19334 (2015).
 82. Lafjah, M. *et al.* TiO₂ nanorods for gas phase photocatalytic applications. *Catal. Today* **235**, 193–200 (2014).
 83. Van Eynde, E. *et al.* Biotemplated diatom silica–titania materials for air purification. *Photochem Photobiol Sci* **12**, 690–695 (2013).
 84. Tytgat, T., Smits, M., Lenaerts, S. & Verbruggen, S. W. Immobilization of TiO₂ into Self-Supporting Photocatalytic Foam: Influence of Calcination Temperature. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **11**, 714–722 (2014).
 85. Masson, R., Keller, V. & Keller, N. β -SiC alveolar foams as a structured photocatalytic support for the gas phase photocatalytic degradation of methylethylketone. *Appl. Catal. B Environ.* **170–171**, 301–311 (2015).
 86. Levchuk, I. *et al.* Photocatalytic activity of TiO₂ films immobilized on aluminum foam by atomic layer deposition technique. *J.*

- Photochem. Photobiol. Chem.* **328**, 16–23 (2016).
87. Sanchez, C. *et al.* Molecular Engineering of Functional Inorganic and Hybrid Materials. *Chem. Mater.* **26**, 221–238 (2014).
 88. McCullagh, C., Skillen, N., Adams, M. & Robertson, P. K. J. Photocatalytic reactors for environmental remediation: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **86**, 1002–1017 (2011).
 89. Le Behec, M. L., Costarramone, N., Pigot, T. & Lacombe, S. Gas-Phase Photooxidation: Reactors and Materials. *Chem. Eng. Technol.* **39**, 26–38 (2016).
 90. Malato, S. *et al.* Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: The pilot plants of the Plataforma Solar de Almeria. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **42**, Part 1, 15–23 (2016).
 91. Jo, W.-K. & Tayade, R. J. New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 2073–2084 (2014).
 92. Lacombe, S. & Pigot, T. Materials for selective photo-oxygenation vs. photocatalysis: preparation, properties and applications in environmental and health fields. *Catal Sci Technol* (2016).
 93. Hoffmann, N. Photochemical Reactions as Key Steps in Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **108**, 1052–1103 (2008).
 94. Cantau, C. *et al.* Oxidation of nauseous sulfur compounds by photocatalysis or photosensitization. *Catal. Today* **122**, 27–38 (2007).
 95. Bartusik, D. *et al.* A Fiberoptic (Photodynamic Therapy Type) Device with a Photosensitizer and Singlet Oxygen Delivery Probe Tip for Ovarian Cancer Cell Killing. *Photochem. Photobiol.* **89**, 936–941 (2013).
 96. Kinadjian, N. Integrative Chemistry based morphosyntheses of hierarchical composite materials for photovoltaic, photocatalysis and photoluminescence applications. (Université de Bordeaux, 2014).
 97. Halary-Wagner, E., Wagner, F. & Hoffmann, P. Titanium Dioxide Thin-Film Deposition on Polymer Substrate by Light Induced Chemical Vapor Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **151**, C571 (2004).
 98. Nosaka, Y., Kishimoto, M. & Nishino, J. Factors Governing the Initial Process of TiO₂ Photocatalysis Studied by Means of in-Situ Electron Spin Resonance Measurements. *J. Phys. Chem. B* **102**, 10279–10283 (1998).
 99. Kiwi, J. & Pulgarin, C. Innovative self-cleaning and bactericide textiles. *Catal. Today* **151**, 2–7 (2010).
 100. Montazer, M. & Pakdel, E. Functionality of nano titanium dioxide on textiles with future aspects: Focus on wool. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **12**, 293–303 (2011).
 101. Windler, L., Height, M. & Nowack, B. Comparative evaluation of antimicrobials for textile applications. *Environ. Int.* **53**, 62–73 (2013).
 102. Rodriguez, C. *et al.* Antibacterial effects of photocatalytic textiles for footwear application. *Catal. Today* **230**, 41–46 (2014).
 103. Mura, S. *et al.* Multifunctionalization of wool fabrics through nanoparticles: A chemical route towards smart textiles. *J. Colloid Interface Sci.* **456**, 85–92 (2015).
 104. Carré, G. *et al.* Antibacterial textiles functionalized by layer-by-layer assembly of polyelectrolytes and TiO₂ photocatalyst. *RSC Adv* **5**, 38859–38867 (2015).
 105. Doganli, G. *et al.* Functionalization of cotton fabric with nanosized TiO₂ coating for self-cleaning and antibacterial property enhancement. *J. Coat. Technol. Res.* **13**, 257–265 (2015).
 106. Kale, B. M. *et al.* Coating of cellulose-TiO₂ nanoparticles on cotton fabric for durable photocatalytic self-cleaning and stiffness. *Carbohydr. Polym.* **150**, 107–113 (2016).
 107. Rahal, R., Daniele, S., Hubert-Pfalzgraf, L. G., Guyot-Ferréol, V. & Tranchant, J.-F. Synthesis of para-Amino Benzoic Acid-TiO₂ Hybrid Nanostructures of Controlled Functionality by an Aqueous

- One-Step Process. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 980–987 (2008).
108. Gutiérrez, I., Bertolotti, S. G., Biasutti, M. A., Soltermann, A. T. & García, N. A. Quinones and hydroquinones as generators and quenchers of singlet molecular oxygen. *Can. J. Chem.* **75**, 423–428 (2011).
109. Maurino, V., Borghesi, D., Vione, D. & Minero, C. Transformation of phenolic compounds upon UVA irradiation of anthraquinone-2-sulfonate. *Photochem Photobiol Sci* **7**, 321–327 (2008).
110. Rahal, R., Pigot, T., Foix, D. & Lacombe, S. Photocatalytic efficiency and self-cleaning properties under visible light of cotton fabrics coated with sensitized TiO₂. *Appl. Catal. B Environ.* **104**, 361–372 (2011).
111. Matsunaga, T., Tomoda, R., Nakajima, T. & Wake, H. Photoelectrochemical sterilization of microbial cells by semiconductor powders. *FEMS Microbiol. Lett.* **29**, 211–214 (1985).
112. Sunada, K., Watanabe, T. & Hashimoto, K. Studies on photokilling of bacteria on TiO₂ thin film. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **156**, 227–233 (2003).
113. Pigeot-Rémy, S., Simonet, F., Atlan, D., Lazzaroni, J. C. & Guillard, C. Bactericidal efficiency and mode of action: A comparative study of photochemistry and photocatalysis. *Water Res.* **46**, 3208–3218 (2012).
114. Carré, G. *et al.* TiO₂ Photocatalysis Damages Lipids and Proteins in *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol.* **80**, 2573–2581 (2014).
115. Sutton, S. The most probable number method and its use in QC microbiology. *J. GXP Compliance* **14**, 28 (2010).
116. Josset, S., Keller, N., Lett, M.-C., Ledoux, M. J. & Keller, V. Numeration methods for targeting photoactive materials in the UV-A photocatalytic removal of microorganisms. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 744 (2008).
117. Carré, G. *et al.* On the use of capillary cytometry for assessing the bactericidal effect of TiO₂. Identification and involvement of reactive oxygen species. *Photochem Photobiol Sci* **12**, 610–620 (2013).
118. Hazan, R., Que, Y.-A., Maura, D. & Rahme, L. G. A method for high throughput determination of viable bacteria cell counts in 96-well plates. *BMC Microbiol.* **12**, 259 (2012).
119. Gedalanga, P. B. & Olson, B. H. Development of a quantitative PCR method to differentiate between viable and nonviable bacteria in environmental water samples. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **82**, 587–596 (2009).
120. Dwyer, D. J., Kohanski, M. A. & Collins, J. J. Role of reactive oxygen species in antibiotic action and resistance. *Curr. Opin. Microbiol.* **12**, 482–489 (2009).
121. Gogniat, G. & Dukan, S. TiO₂ Photocatalysis Causes DNA Damage via Fenton Reaction-Generated Hydroxyl Radicals during the Recovery Period. *Appl. Environ. Microbiol.* **73**, 7740–7743 (2007).
122. Demarchez, M., Simon, M. & Reynier, M. [Biologie de la peau]. Available at: <http://biologiedelapeau.fr/>.
123. Bulteau, A.-L., Petropoulos, I. & Friguet, B. Age-related alterations of proteasome structure and function in aging epidermis. *Exp. Gerontol.* **35**, 767–777 (2000).
124. Rudzki, E., Rebandel, P. & Grzywa, Z. Patch tests with occupational contactants in nurses, doctors and dentists. *Contact Dermatitis* **20**, 247–250 (1989).
125. Takahashi, S. *et al.* Prospective study of clinical symptoms and skin test reactions in medical students exposed to formaldehyde gas: Formaldehyde-induced symptoms and patch test results. *J. Dermatol.* **34**, 283–289 (2007).
126. Smits, M. *et al.* Photocatalytic degradation of soot deposition: Self-cleaning effect on titanium dioxide coated cementitious materials. *Chem. Eng. J.* **222**, 411–418 (2013).
127. Ray, P. Z. & Tarr, M. A. Solar production of singlet oxygen from crude oil

- films on water. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **286**, 22–28 (2014).
128. Marchisio, A., Minella, M., Maurino, V., Minero, C. & Vione, D. Photogeneration of reactive transient species upon irradiation of natural water samples: Formation quantum yields in different spectral intervals, and implications for the photochemistry of surface waters. *Water Res.* **73**, 145–156 (2015).
 129. Adam-Vizi, V. & Chinopoulos, C. Bioenergetics and the formation of mitochondrial reactive oxygen species. *Trends Pharmacol. Sci.* **27**, 639–645 (2006).
 130. Cadenas, E. & Davies, K. J. A. Mitochondrial free radical generation, oxidative stress, and aging. *Free Radic. Biol. Med.* **29**, 222–230 (2000).
 131. Murphy, M. P. How mitochondria produce reactive oxygen species. *Biochem. J.* **417**, 1–13 (2009).
 132. Tachikawa, T. & Majima, T. Single-molecule, single-particle fluorescence imaging of TiO₂-based photocatalytic reactions. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 4802 (2010).
 133. Harris, I. S. & Brugge, J. S. Cancer: The enemy of my enemy is my friend. *Nature* **527**, 170–171 (2015).
 134. Sawyer, D. T. & Valentine, J. S. How super is superoxide? *Acc. Chem. Res.* **14**, 393–400 (1981).
 135. Ronzani, F. *et al.* Visible-light photosensitized oxidation of α -terpinene using novel silica-supported sensitizers: Photooxygenation vs. photodehydrogenation. *J. Catal.* **303**, 164–174 (2013).
 136. Nonell, S. & Flors, C. *Singlet Oxygen*. **1 (25-46)**, (Royal Society of Chemistry, 2016).
 137. Bacellar, I., Tsubone, T., Pavani, C. & Baptista, M. Photodynamic Efficiency: From Molecular Photochemistry to Cell Death. *Int. J. Mol. Sci.* **16**, 20523–20559 (2015).
 138. BRAUN, A., MAURETTE, M.-T. & OLIVEROS, E. *Technologie photochimique*. (Lavoisier, 1986).
 139. Fang, X., Mark, G. & von Sonntag, C. OH radical formation by ultrasound in aqueous solutions Part I: the chemistry underlying the terephthalate dosimeter. *Ultrason. Sonochem.* **3**, 57–63 (1996).
 140. Šnyrychová, I. & Hideg, É. in *Photosynthesis. Energy from the Sun* (eds. Allen, J. F., Gantt, E., Golbeck, J. H. & Osmond, B.) 1553–1556 (Springer Netherlands, 2008).
 141. Haag, W. R., Hoigne, J., Gassman, E. & Braun, A. Singlet oxygen in surface waters — Part I: Furfuryl alcohol as a trapping agent. *Chemosphere* **13**, 631–640 (1984).
 142. Verbruggen, S. W. *et al.* Plasmonic gold–silver alloy on TiO₂ photocatalysts with tunable visible light activity. *Appl. Catal. B Environ.* **156–157**, 116–121 (2014).
 143. Pigeot-Rémy, S. *et al.* Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets. *Appl. Catal. B Environ.* **104**, 390–398 (2011).
 144. Maisch, T. *et al.* The role of singlet oxygen and oxygen concentration in photodynamic inactivation of bacteria. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104**, 7223–7228 (2007).
 145. Vecchio, D. *et al.* Bacterial Photodynamic Inactivation Mediated by Methylene Blue and Red Light Is Enhanced by Synergistic Effect of Potassium Iodide. *Antimicrob. Agents Chemother.* **59**, 5203–5212 (2015).
 146. Glaeser, S. P., Berghoff, B. A., Stratmann, V., Grossart, H.-P. & Glaeser, J. Contrasting Effects of Singlet Oxygen and Hydrogen Peroxide on Bacterial Community Composition in a Humic Lake. *PLOS ONE* **9**, e92518 (2014).
 147. Le Behec, M. *et al.* Photocatalytic films for soil fumigation: Control of dimethyl disulfide concentration after fumigation. *Appl. Catal. B Environ.* **178**, 192–200 (2015).

148. Pessoni, L., Lacombe, S., Billon, L., Brown, R. & Save, M. Photoactive, Porous Honeycomb Films Prepared from Rose Bengal-Grafted Polystyrene. *Langmuir* **29**, 10264–10271 (2013).
149. NIOH. *Occupational Exposure to Titanium Dioxide*. **2011–160**, (National Institute for Occupational Safety and Health, 2011).
150. Eymery, F., Niaudet, A., Cadene, A., Merckel, O. & Thieriet, N. *Éléments issus des déclarations des substances à l'état nanoparticulaire*. (ANSES, 2013).
151. Ishiguro, H. *et al.* Photocatalytic inactivation of bacteriophages by TiO₂-coated glass plates under low-intensity, long-wavelength UV irradiation. *Photochem. Photobiol. Sci.* **10**, 1825–1829 (2011).
152. Nakano, R. *et al.* Photocatalytic inactivation of influenza virus by titanium dioxide thin film. *Photochem. Photobiol. Sci.* **11**, 1293 (2012).
153. Jovanović, B. Review of titanium dioxide nanoparticle phototoxicity: Developing a phototoxicity ratio to correct the endpoint values of toxicity tests. *Environ. Toxicol. Chem.* **34**, 1070–1077 (2015).
154. Mortimer, N. J., Chave, T. A. & Johnston, G. A. Red tattoo reactions. *Clin. Exp. Dermatol.* **28**, 508–510 (2003).
155. Piccinini, P., Bianchi, I., Pakalin, S. & Senaldi, C. *Safety of tattoos and permanent make-up Compilation of information on legislative framework and analytical methods*. (European Commission, 2015).

Liste des travaux

Publications internationales avec comité de lecture

1. Dezest M.; **Le Behec M.**; Bulteau A-L.; Quinton D; Arbault S.; Clément F.; Negre-Salvayre A.; Chavatte L.;and Cousty S.
Oxidative damages induced by cold atmospheric plasma pressure on Escherichia coli. Plos One. (2016) Soumis
2. Dezest M.; **Le Behec M.**; Chavatte L.; Kurdykowski S.; Desauziers V.; Descargues P.; Nizard C.; Lacombe S. and Bulteau A.L.
Oxidative damage and impairment of protein quality control systems in keratinocytes exposed to a VOCs cocktail. Plos One. (2016) Soumis
3. **Le Behec M.**; Costarramone N.; Pigot T. and Lacombe S.
Gas-phase photo-oxidation: reactors and materials.
Chemical Engineering & Technology. 39, 26–38 (2016).
4. **Le Behec M.**; Kinadjian N.; Ollis C.; Backov B.; Lacombe S.
Comparison of kinetics of acetone, heptane and toluene photocatalytic mineralization over TiO₂ microfibers and Quartzel® mat.
Applied Catalysis B: Environmental (2015), 179, 78-87.
5. Kinadjian N.; **Le Behec M.**; Henrist C.; Prouzet E.; Poulin P.; Neri W.; Lacombe S.; Backov R.
TiO₂ Macroscopic Fibers with Enhanced Photocatalytic Properties Obtained through a Scale-Up Semi-Industrial Process
Advanced Engineering Materials (2015), 17(1), 36-44.
6. **Le Behec M.**; Costarramone N.; Fouillet T.; Charles P.; Pigot T.; Bégué D. ; Lacombe S.
Photocatalytic films for soil fumigation: Control of dimethyl disulfide concentration after fumigation
Applied Catalysis B: Environmental (2014), 178, 192-200.
7. Kinadjian N.; **Le Behec M.**; Henrist C.; Prouzet E.; Lacombe S.; Backov R.
Varying TiO₂ macroscopic fiber morphologies toward tuning their photocatalytic properties
Applied Materials and Interfaces (2014), 6 (14), 11211-11218.
8. Sakanyan V. , Angelini M.; **Le Behec M.**; Lecocq M.F.; Benaiteau F.; Rousseau B.; Gyulkhandanyan A.; Gyulkhandanyan L.; Logé C.; Reiter E.; Roussakis C.; Fleury F.
Screening and discovery of nitro-benzoxadiazole compounds activating epidermal growth factor receptor (EGFR) in cancer cells
Scientific Reports 2014, 4, 03977.

9. Rahal R.; **Le Bechec M.**; Guyoneaud R.; Pigot T.; Paolacci H.; Lacombe S.
Bactericidal activity under UV and visible light of cotton fabrics coated with anthraquinone-sensitized TiO₂
Catalysis Today 2013, 209, 134-139.
10. Ronzani F.; Costarramone N.; Blanc S.; Benabbou A. K.; **Le Bechec M.**; Pigot T.; Oelgemöller M.; Lacombe S.
Visible-light photosensitized oxidation of α -terpinene using novel silica-supported sensitizers: Photooxygenation vs. photodehydrogenation
Journal of Catalysis 2013, 303, 164-174.
11. Kinadjian N.; **Le Bechec M.**; Pigot T.; Dufour F.; Durupthy O.; Bentaleb A.; Prouzet E.; Lacombe S.; Backov R.
Photocatalytic TiO₂ macroscopic fibers obtained through integrative chemistry
European Journal of Inorganic Chemistry 2012, 3, 5350-5359.
12. Popova M.; Shimizu H.; Yamamoto K.; **Le Bechec M.**; Takahashi M.; Fleury, F.
Detection of c-Abl kinase-promoted phosphorylation of Rad51 by specific antibodies reveals that Y54 phosphorylation is dependent on that of Y315.
FEBS Lett. 2009, 583(12), 1867-1872.
13. Koné F.M.; **Le Bechec M.**; Sine J.P.; Dion M.; Tellier C.
Digital screening methodology for the directed evolution of transglycosidases.
Protein Engineering, Design and Selection 2008, 22 (1), 37-44
14. Scalliet G.; Lionnet C.; **Le Bechec M.**; Dutron L.; Magnard J.L.; Baudino S.; Bergognoux V.; Jullien F.; Chambrier P.; Vergne P.; Dumas C.; Cock J.M.; Huguency P.
Role of petal-specific orcinol O-methyltransferases in the evolution of rose scent.
Plant Physiol. 2006, 140(1), 18-29.
15. Borderies G.; **Le Béchec M.**; Rossignol M.; Lafitte C.; Le Deunff E.; Beckert M.; Dumas C.; Matthys-Rochon E.
Characterization of proteins secreted during maize microspore culture : arabinogalactan proteins (AGPs) stimulate embryo development.
Eur. J. Cell Biol. 83, 205–212 (2004).

Communications

Posters en congrès international avec sélection sur résumé

- 1. Le Behec M.;** Kinadjian N.; Pigot T.; Lacombe S.; and Backov R.
New photocatalytic mats made of pure TiO₂ microscopic fibers : Comparative kinetic study of Volatile Organic Compounds (COV) mineralization relative to Quartzel®
9th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications - SPEA8 2014 - Strasbourg - France.
- 2. Le Behec M.;** Charles P.; Fouillet T., Costarramone N.; Pigot T. and Lacombe S.
Photocatalytic Virtually Impermeable Films for agricultural use: control of dimethyl disulfide concentration during fumigation
8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications - SPEA8 2014 - Thessalonique - Greece.
- 3. Champouret Y.;** Kahn M.L.; **Le Behec M.** and Lacombe S.
Photodegradation Studies of ZnO/dodecylamine Nanoparticles
8th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications - SPEA8 2014 - Thessalonique - Greece.
- 4. Le Behec M.;** Charles P.; Fouillet T.; Bégué D.; Costarramone N.; Pigot T. and Lacombe S.
Gastigth photocatalytic films for agricultural use:dimethyl disulfide degradation in soil fumigation
European Symposium on Photocatalysis - JEP 2013- Portoroz, Slovenia.
- 5. Champouret Y.;** Kahn M.L.; **Le Behec M.** and Lacombe S.
Photodegradation Studies of ZnO/dodecylamine Nanoparticles
European Symposium on Photocatalysis - JEP 2013- Portoroz, Slovenia.
- 6. Le Behec M.;** Rahal R.; Ronzani F.; Pigot T. and Lacombe S.
Sensitized TiO₂ – coated textiles: photocatalytic efficiency against COV and bacteria
7th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications - SPEA7 2012 Porto, Portugal.
- 7. Le Behec M.;** Rahal R.; Ronzani F.; Pigot T. and Lacombe S.
Depollution with TiO₂-modified textiles: photocatalytic effects against COV and bacteria
European Symposium on Photocatalysis - JEP 2011- Bordeaux, France.

Posters en symposium national

1. **Le Behec M.**; Costarramone N. ; Pigot T. and Lacombe S.
Photocatalysis / Photo-oxidation for air and water treatment
1er colloque scientifique de la Fondation Rovaltain pour la recherche en toxicologie environnementale et écotoxicologie. 2014- Valence, France
2. Bulteau A.L.; **Le Behec M.**; Moreau M.; Schnebert S.; Nizard C. and Lacombe S.
Impact of VOCs on skin aging
1er colloque scientifique de la Fondation Rovaltain pour la recherche en toxicologie environnementale et écotoxicologie. 2014- Valence, France

Présentation en congrès international

Le Behec M.; Kinadjian N.; Pigot T.; Lacombe S.; and Backov R.
New photocatalytic mats made of pure TiO₂ microscopic fibers : Comparative kinetic study of Volatile Organic Compounds (COV) mineralization relative to Quartzel®
9th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications - SPEA8 2014 - Strasbourg, France.

Présentation en symposium national

Le Behec M.; Koné F.M.; Sine J.P.; Dion M.; Tellier C.
Nouvelle méthode de crible par imagerie sur colonies bactériennes de mutants enzymatiques.
GDR 2825 "Nouvelles approches en évolution dirigée des protéines" France (2006).

Brevet

Backov R.; Poulin P.; Neri W.; Kinadjian N.; **Le Behec M.**; Lacombe-Lhoste S.
Procédé de préparation de fibres macroscopiques de dioxyde de titane par extrusion unidirectionnelle continue, fibres obtenues et applications,
France, Date de dépôt : 03/04/2014, Numéro de dépôt : 14 52984.

Résumé

L'accroissement de la population humaine, l'agriculture intensive et le développement industriel créent une pollution de l'air qui aujourd'hui devient préoccupante pour notre santé et notre environnement. Si la qualité de l'air extérieur fait l'objet depuis plusieurs décennies de réglementations qui permettent aujourd'hui de constater une diminution globale de la pollution dans les grandes agglomérations européennes, la pollution de l'air intérieur a quant à elle été longtemps sous-estimée. En effet, avec le développement de matériaux composites pour la construction et l'ameublement, la gamme de polluants de l'air intérieur s'est très largement agrandie et les concentrations ont globalement augmenté. Plusieurs études ont ainsi montré que de nombreux composés organiques volatils étaient détectés dans l'air intérieur à des concentrations bien plus élevées qu'à l'extérieur. D'autre part, la modification des modes de vie sédentaires et citadines ont pour conséquence une augmentation du temps passé dans des espaces confinés comme les logements, les lieux de travail et les transports en commun. Le simple renouvellement de l'air intérieur par de l'air extérieur devenant de moins en moins satisfaisant dans les grandes agglomérations, de nouvelles méthodes de traitement sont actuellement développées pour diminuer les concentrations de ces polluants tout en limitant la consommation d'énergie. La photocatalyse, en tant que procédé d'oxydation avancé fait partie des technologies intéressantes pour minéraliser des composés organiques volatils (COV).

Après un rapide rappel du contexte sociétal de la pollution atmosphérique, les conditions de mesures et les méthodes possibles pour le traitement de cette pollution sont présentées. Le chapitre suivant regroupe les résultats sur le développement de matériaux photocatalytiques innovants et la mesure de leur efficacité. La première partie de ce chapitre fait le bilan des réacteurs photocatalytiques adaptés à l'étude de réactions à l'interface solide-gaz et résume les nombreuses difficultés liées à l'évaluation des performances de divers matériaux dans des conditions le plus souvent difficilement comparables. Dans la seconde partie, un premier matériau composite constitué de film polymère et de dioxyde de titane a été caractérisé par sa capacité à oxyder un composé volatil, le diméthyle disulfure, utilisé en agriculture pour la fumigation. L'analyse spectroscopique a permis l'optimisation du matériau en fonction de son épaisseur et de sa charge en dioxyde de titane. Le développement d'un second matériau photocatalytique original, constitué de fibres de TiO_2 pur a, quant à lui, été caractérisé par sa capacité à minéraliser des COV représentatifs de la pollution de l'air intérieur (acétone, heptane, toluène). Les performances de ce matériau ont été comparées, dans des conditions strictement identiques, à celles d'un matériau commercial constitué de dioxyde de titane déposé sur fibres de quartz (Quartzel^(R), Saint-Gobain). Les deux dernières parties de ce chapitre se situent à l'interface entre la photochimie et la biologie. Dans un premier temps, la capacité d'inactivation bactérienne d'un textile « intelligent » sur lequel sont fixées des particules de dioxyde de titane couplées à un photosensibilisateur a été étudiée et l'efficacité sous rayonnement visible de ce tissu original a été analysée. L'impact de la pollution de l'air intérieur sur des cellules de la peau fait l'objet de la dernière partie de ce chapitre. Pour cela un montage permettant d'exposer des cellules de kératinocytes en culture, mais également des biopsies de peau humaine, à des concentrations contrôlées en COV a été mis au point. Nous avons ainsi pu mettre en évidence une réponse cellulaire à ce stress environnemental et préciser l'origine de ce stress.

Enfin ce travail se termine par une ouverture sur des projets de recherche actuellement en cours ayant pour objet la mesure des espèces réactives de l'oxygène impliquées dans les réactions photochimiques et le développement de nouveaux matériaux hybrides polymère/photosensibilisateurs. Des idées de projets à l'interface de la photochimie et de la biologie ouvrent de nouvelles perspectives à la suite de ces premiers résultats.

Summary

The increase of human population, the modern agriculture and industrial development generate air pollution, which is nowadays worrying for health and environment. Since several decades, outdoor air pollution has been regulated giving rise a global decrease of pollution in the most important European cities. However indoor air pollution was neglected for a long time. Indeed with development of composite materials for building and furnishing, the number of air pollutants strongly increased together with their concentrations. Several studies have thus demonstrated that numerous volatile organic compounds (VOC) were detected indoor at much higher concentration than outdoor. Moreover, due to the modification of sedentary and urban lifestyles, the time spent in confined spaces like housing, working places and public transportation increases. It is less and less satisfactory to simply renew indoor air with outdoor air in most of urban agglomerations. Accordingly, new processes for air treatment are developed in order to decrease indoor air pollutant concentrations while limiting energetic consumption. Photocatalysis is an advanced oxidation process potentially interesting for VOC removal.

After a short reminder on the societal context of atmospheric pollution, measurement and treatment methods are presented in chapters I and II. The following chapter gathers the results obtained on the development of new photocatalytic materials and on the measure of their efficiency. The first part of this chapter is devoted to an overview of photocatalytic reactors for gas solid reactions and summarizes the numerous problems arising from the comparison of different materials under various conditions, which are not always similar. In the second part, a composite material made of titanium dioxide encapsulated in a polymer film is characterized and used for the oxidation of a volatile compound used for agricultural fumigation, dimethyl disulfide. The spectroscopic analysis led to the optimization of the material as a function of its thickness and its titanium dioxide loading. A second innovative photocatalytic material made of pure TiO₂ fibers is characterized by its mineralization ability of representative indoor air VOC (acetone, heptane, and toluene). The performance of this material is compared to that of a commercial one, Quartzel ® made of TiO₂ deposited on quartz fibers, under strictly identical conditions. The two last parts of this chapter are at the interface between photochemistry and biology. In a first step, bacterial inactivation by a smart textile where titanium dioxide particles coupled with a photosensitizer is studied under visible light. In the last part, the impact of indoor air pollution on skin cells is presented. A dedicated device allowing keratinocytes culture cells and skin biopsies exposures to controlled VOC concentrations is developed. It is thus possible to evidence and to determine the origin of the cellular response to this environmental stress.

At last, new research projects for a near future are then presented. They concern the determination of reactive oxygen species involved in photochemical reactions and the development of new hybrid polymers encapsulating photosensitizing molecules. Prospective ideas at the interface of photochemistry and biology conclude this memory.

Annexe 1:

Livret de recevabilité

Annexe 2 :

Pré dossier de demande de validation des acquis de l'expérience