

# UN MATÉRIAU UNIQUE POUR DÉTECTER le formaldéhyde et trouver ses sources d'émission

Thu-Hoa TRAN-THI<sup>1</sup>,  
Guillaume LE CHEVALLIER<sup>1</sup>,  
Charles RIVRON<sup>1</sup>,  
Laurent MUGHERLI<sup>1</sup>, Séverine  
MARGERIDON-THERMET<sup>2</sup>,  
Farhad ABEDINI<sup>2</sup>,  
Romain FRANÇOIS<sup>2</sup>,  
Frédéric HAMMEL<sup>2</sup>

<sup>1</sup> NIMBE, CEA, CNRS,  
Université Paris-Saclay, CEA-Saclay,  
91191 Gif-sur-Yvette Cedex  
<sup>2</sup> ETHERA, 628 rue Charles  
de Gaulle, 38920 Crolles  
[thu-hoa.tran-thi@cea.fr](mailto:thu-hoa.tran-thi@cea.fr)

Le formaldéhyde est le principal polluant de l'air intérieur. Du fait de sa présence ubiquiste liée aux nombreuses sources d'émission, la teneur de ce polluant nocif dans l'air intérieur est représentative d'une bonne ou d'une mauvaise qualité de l'air. Les réglementations en matière d'exposition chronique au formaldéhyde en France sont les plus avancées dans toute l'Europe. Gérer la qualité de l'air intérieur dans les établissements publics ou dans les habitats nécessite donc non seulement de détecter et de mesurer la teneur en formaldéhyde dans l'air mais également de trouver les sources d'émission pour les éradiquer. Un exemple est montré ici avec l'utilisation d'un capteur nanoporeux appliqué aux fonctions multiples de détection.

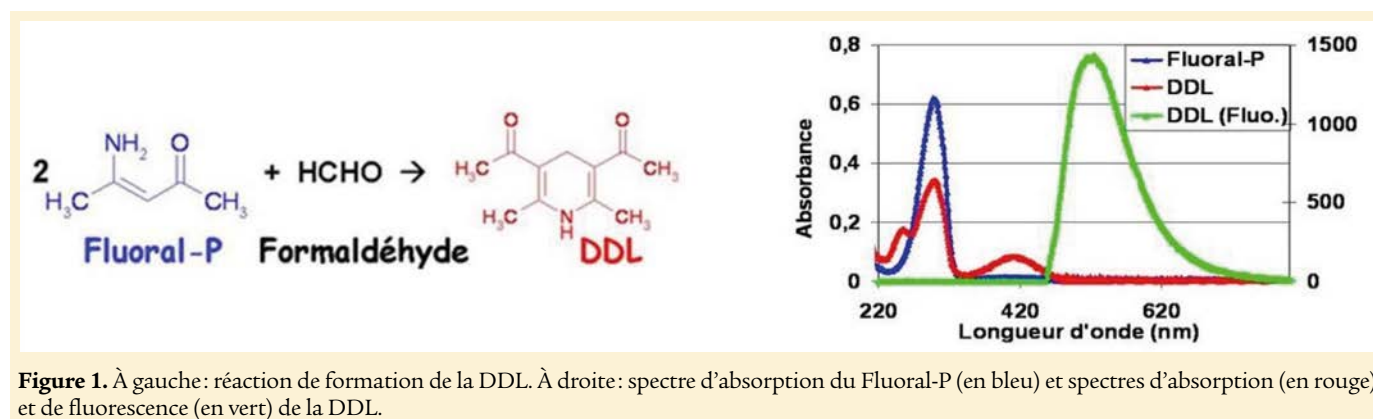
## La qualité de l'air intérieur (QAI) : un enjeu politique et socio-économique

La pollution de l'air se caractérise par un ensemble de polluants d'origine chimique (composés organiques volatils, particules fines, oxydes d'azote ou de carbone) et biologique (moisissures, acariens). Elle touche l'ensemble de la population, dont une grande partie passe en moyenne 80 à 85 %

de son temps dans un habitat fermé (domicile, transport, école ou lieu de travail, commerces etc.).

Selon la plupart des données toxicologiques et épidémiologiques, la pollution de l'air est notamment impliquée dans la genèse d'insuffisances respiratoires, de maladies cardiovasculaires, de l'asthme, de cancers. On constate de l'ordre de 30 000 décès anticipés par an imputés à la pollution atmosphérique urbaine, un

doublage de la prévalence des maladies allergiques respiratoires enregistrées depuis 20 ans, de 7 à 20 % de cancers imputables à des facteurs environnementaux, un pourcentage élevé (14 %) de couples ayant consulté pour des difficultés à concevoir, lesquelles pourraient être liées à des expositions à des substances toxiques pour la reproduction et près d'un million de travailleurs qui seraient exposés à des substances cancérigènes.





**Figure 2.** Capteurs nanoporeux sous forme de parallélépipèdes dopés de Fluoral-P montrant le changement de couleur en présence de formaldéhyde.

Depuis 2007, avec les Grenelles de l'Environnement et les Plans Nationaux Santé Environnement, les pouvoirs publics ont lancé de nombreuses actions visant à mieux connaître la composition de l'air intérieur aussi bien dans les lieux recevant du public que dans le milieu résidentiel. Ces actions sont menées avec l'aide des instituts et des agences français comme l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) [1], l'INERIS [2], l'Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (AFSSET) [3], le Laboratoire Central de la Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) et les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces campagnes de mesures ont permis de proposer des valeurs guides pour les substances considérées comme prioritaires à surveiller : formaldéhyde, monoxyde de carbone (CO), benzène, trichloroéthylène, particules de diamètre inférieur à  $10\ \mu\text{m}$  (PM10), naphthalène, tétrachloroéthylène, phtalate de di-(2-éthylhexyle) (DEHP), dioxyde d'azote, acétaldéhyde, ammoniac et radon.

## Les réglementations

En s'appuyant sur les travaux de l'AFSSET, le Haut Conseil de la Santé Publique (HCSP) a émis des avis sur des valeurs de gestion à suivre par les responsables des établissements recevant du public afin de les guider dans

les actions à entreprendre en cas de dépassement de certains seuils dans les espaces clos.

Le premier polluant de l'air intérieur visé est le formaldéhyde, ubiquiste et classé cancérigène par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) depuis 2004. Le HCSP a fixé 4 valeurs de gestion :

- $10\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  ou 8 ppb (partie par milliard) : valeur cible à atteindre pour une bonne qualité de l'air ;
- $30\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  ou 24 ppb : valeur repère de la qualité de l'air en-dessous de laquelle aucune mesure de gestion n'est à envisager ;
- $50\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  ou 40 ppb : valeur d'information et de recommandation au-delà de laquelle il faudra dans un délai de quelques mois, identifier la ou les source(s) et mettre en oeuvre les actions appropriées ;
- $100\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  ou 80 ppb : valeur d'action rapide avec mise en oeuvre d'une solution dans le mois suivant afin de redescendre à une concentration inférieure à  $30\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Dans le cas des bâtiments neufs livrés à partir de 2012 ou de ceux faisant l'objet d'opérations de rénovation de grande ampleur, les teneurs moyennes de  $10\ \mu\text{g}/\text{m}^3$  doivent être vérifiées avant la livraison aux occupants.

Par ailleurs, d'autres actions du PNSE visent à la réglementation des matériaux ou produits émetteurs de formaldéhyde, et à leur remplacement progressif. Les secteurs concernés sont nombreux, comme l'industrie automobile, du bois, des plastiques, des colles, des textiles, des cosmétiques, les hôpitaux ou encore les morgues.

## Mesure du formaldéhyde : état de l'art

La méthode de référence, utilisée par les AASQA est une méthode indirecte. Basée sur la réaction non sélective du 2,4-dinitrophénylhydrazine avec tous les aldéhydes et les cétones produisant des hydrazones, elle nécessite une étape de prélèvement sur cartouche selon un protocole défini [4],



UN UNIVERS DE PRÉCISION

- Solutions complètes en interférométrie et vibrométrie laser
- Mesure ultra-précise de déplacements, d'angles et de spectres vibratoires
- Résolution 0,1 nm
- Têtes de mesure compactes.



Vibromètre interférométrique



Interféromètre à 3 faisceaux



Mesure sur microsystèmes



Solution clé en main



Station de mesure nanométrique 3D



TRIOPTICS France  
Tél: 04 72 44 02 03  
Fax: 04 72 44 05 06  
[www.trioptics.fr](http://www.trioptics.fr)

suivie d'une analyse différée des divers hydrazones par chromatographie en phase liquide et mesure spectrophotométrique. Cette méthode est lourde et les résultats sont la plupart du temps connus au plus tôt en deux semaines.









Dans le domaine de concentration faible (1 à 100 ppb), plusieurs appareils transportables ou portables permettent une mesure directe du formaldéhyde (*tableau 1*). La chromatographie couplée à la méthanisation ou au spectromètre de masse permet de mesurer une grande gamme de composés volatils mais ces appareils restent encombrants et lourds, et exigent la présence de personnel qualifié. Les appareils transportables à transduction optique font usage de réactifs en phase liquide avec le réactif de Hantzsch pour Aerolaser



**Figure 3.** Kit Profil'Air composé de trois modules d'exposition, de pompage et de mesure optique, et fonctionnant avec un capteur nanoporeux dopé de Fluoral-P inséré dans une languette.

et le Fluoral-P pour In'Air. Bien que la mesure de fluorescence confère à ces appareils une grande sensibilité (sub-ppb), la nécessité de maintenir à basse température (4 °C) les solutions de réactif limite leur usage aux laboratoires.

Les appareils portables utilisent des capteurs solides : papier et verre Vycor mésoporeux imprégnés de réactif ou matériau sol-gel nanoporeux dopés de réactif. Parmi ceux-ci, le Profil'Air, qui sera décrit dans la section suivante, présente la plus grande sensibilité.

Transduction	Méthode	Caractéristiques	Appareil	Ref.
<b>Appareils transportables (&gt; 2 kg)</b>				
Optique/fluor	Détection sélective Mesure de fluo à 510 nm	500 ppt-200 ppb, cycle de 7 min, solution de réactif refroidie 4 °C 45×15×56 cm, 20 kg		Aero-Laser <a href="http://www.aero-laser.de">www.aero-laser.de</a>
Optique/colorimétrie	Fluoral-P en solution Détection de la fluorescence à 530 nm	Limite de détection : 0,8 ppb 5 kg		In'Air solutions <a href="http://www.inairsolutions.fr">www.inairsolutions.fr</a>
Chromato-spectro de masse	GC-MS	Hapsite Sensibilité : 0,1-10 ppb, 15 min, 46×43×18 cm, 16 kg		Inficon <a href="http://www.inficon.com">www.inficon.com</a>
	GC-MS	Griffin 450 transportable 48,8×48,8×56,1 cm, 37 kg Injection seringue / SPME		Griffin Analytical Technologies <a href="http://www.griffinanalytical.com">www.griffinanalytical.com</a>
Chromato-méthanisation	GC	Airmo + méthanisation - HCHO, ppb, cycle : 15 min		Chromatotec <a href="http://www.chromatotec.com">www.chromatotec.com</a>
<b>Appareils portables (&lt; 2 kg)</b>				
Optique/colorimétrie	Papier imprégné de réactif, mesure de réflectance à 420 nm	FP30, 80 ppb en 30 min Limite : 5 ppb, 8,5×19,0×4,0 cm, 0,5 kg		RKI Instruments, Inc. <a href="http://www.rkiinstruments.com">www.rkiinstruments.com</a>
Optique/colorimétrie	Verre Vycor dopé de réactif de Hantzsch Abs. à 420 nm	FM-801 formaldéhyde meter 20 ppb - 1 ppm		GrayWolf Inc <a href="http://www.wolfsense.com">www.wolfsense.com</a>
Optique/colorimétrie	Matériau nanoporeux dopé de Fluoral-P Abs. à 420 nm	Profil'Air 1 ppb - 2 ppm		ETHERA <a href="http://www.etheralabs.fr">www.etheralabs.fr</a>

**Tableau 1.** Appareils commercialisés pour la détection du formaldéhyde au niveau ppb.



## Capteur chimique nanoporeux de formaldéhyde

Le capteur chimique est constitué d'un matériau nanoporeux, synthétisé à partir d'alcoxydes de silicium selon le procédé sol-gel, et dopé d'un réactif, le Fluoral-P. Le matériau présente une surface spécifique d'adsorption élevée ( $700 \pm 80 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) et un dopage important en molécule-sonde qui lui confèrent la propriété d'éponge spécifique de formaldéhyde. Le Fluoral-P réagit avec le formaldéhyde pour produire un composé absorbant et fluorescent dans le visible: le 3,5-diacétyl-1,4-dihydrolutidine (DDL) (figure 1).

Le capteur solide peut prendre plusieurs formes selon la forme du moule dans lequel le sol est versé. Des capteurs ayant la forme de parallélépipèdes ont ainsi été produits (figure 2). Transparents et de qualité optique, ils sont utilisés pour la détection et la mesure de teneurs de formaldéhyde.

## Détection du formaldéhyde

Le même capteur nanoporeux dopé de Fluoral-P, sous forme de parallélépipède transparent inséré dans une languette, peut être utilisé pour la mesure instantanée ou en continu

sur une semaine de la concentration en formaldéhyde, ainsi que pour la recherche des sources d'émission.

### Kit Profil'Air, pour une mesure ponctuelle du formaldéhyde et une lecture directe du résultat après exposition

Les mesures instantanées sont réalisées avec le kit Profil'Air constitué de trois modules (figure 3); un dispositif d'exposition muni d'une pompe permet d'insérer la languette et d'exposer le capteur nanoporeux à un flux constant de l'atmosphère à analyser pendant une durée déterminée. Avant et après exposition, la languette est insérée dans le module de lecture pour une mesure d'absorbance à 420 nm.

La courbe d'étalonnage, établie dans des conditions d'utilisation du Profil'Air en air intérieur (pompage de l'air à analyser à  $200 \text{ mL min}^{-1}$ ), permet la détermination de la teneur en formaldéhyde (figure 4). Pour des teneurs comprises entre 50 et 2000 ppb, 30 minutes de pompage soit 6 L d'air sont suffisantes pour la mesure. Une durée plus longue de pompage de 2 heures permet la mesure d'une faible teneur de 1 ppb. Notons que les campagnes de mesures réalisées par les AASQA ont montré que la teneur de formaldéhyde dans les habitats dépasse toujours les 10 ppb, valeur cible pour une bonne

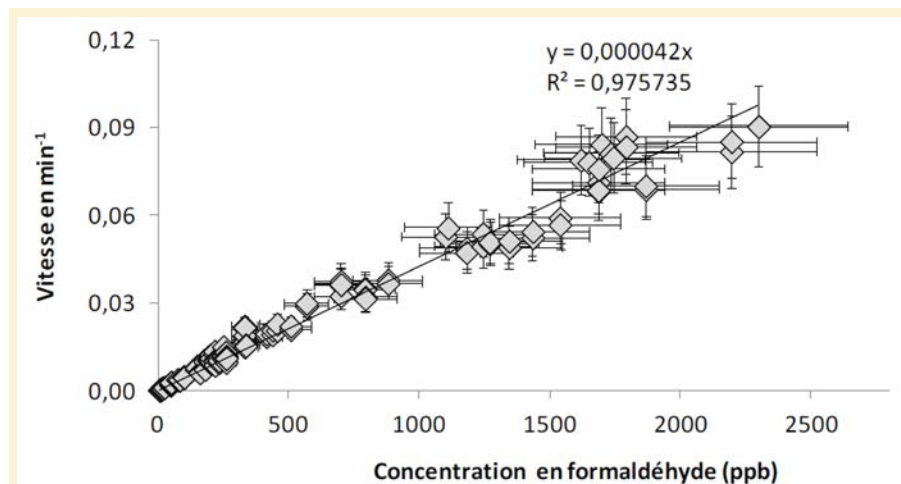


Figure 4. Vitesse de réaction des capteurs en fonction de la concentration sur une gamme en concentration de formaldéhyde 6-2000 ppb d'exposition en air humide (20, 50 et 80 % HR).

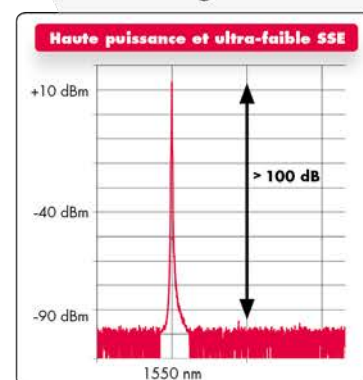
## Lasers Accordables T100S-HP



### Caractéristiques clés

- Puissance :  $\geq +8 \text{ dBm}$
- SSSER :  $\geq 90 \text{ dB}$
- Précision :  $\pm 20 \text{ pm}$
- Balayage sans saut de mode
- Fibre : SMF ou PMF

### Technologie T100



### Modèles disponibles

- /O+ : 1240 – 1380 nm
- /O : 1260 – 1360 nm
- /ES : 1350 – 1510 nm
- /SCL : 1440 – 1640 nm
- /CL : 1500 – 1630 nm
- /CLU : 1500 – 1680 nm

**Yenista**  
OPTICS

Tél. : +33 (0)2 96 48 37 16

sales-emea@yenista.com

www.yenista.com

	A+	A	B	C
Formaldéhyde	<10	<60	<120	>120
Acétaldéhyde	<200	<300	<400	>400
Toluène	<300	<450	<600	>600
Tétrachloréthylène	<250	<350	<500	>500
Xylènes	<200	<300	<400	>400
1,2,-triméthylbenzène	<1000	<1500	<2000	>2000
1,4-dichlorobenzène	<60	<90	<120	>120
Ethylbenzène	<750	<1000	<1500	>1500
2-butoxyéthanol	<1000	<1500	<2000	>2000
Styrène	<250	<350	<500	>500

**Tableau 2.** Substances concernées par l'étiquetage des matériaux de construction. Les teneurs sont exprimées en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Données extraites du Journal Officiel N° 0111 du 13 mai 2011, texte 15, arrêté du 19 avril 2011.

qualité de l'air. Le système Profil'Air actif a fait l'objet d'une vérification ETV (*environmental technology verification*) du Laboratoire National d'Essais (LNE) en mars 2015, attestant de ses performances.

Une mesure instantanée permet de vérifier à un instant donné la teneur du polluant mais ne permet pas de suivre sa variation au cours du temps. Or la teneur en formaldéhyde au cours d'une journée peut fortement évoluer dans l'habitat selon les activités humaines. Pour suivre l'évolution du formaldéhyde dans l'air intérieur,

ETHERA a étudié et mis au point un nouveau système de détection, le NEMO.

### NEMO, pour une mesure en continu du formaldéhyde sur 7 jours

Le même capteur nanoporeux peut également être utilisé dans un système d'échantillonnage passif de l'air, nommé NEMO, permettant de répondre à l'exigence d'une durée longue d'exposition. Pour la mise au point de ce préleveur passif, trois années d'études

ont été nécessaires avec le développement de 5 prototypes différant par leur taille, volume intérieur, position du capteur et ouverture de fente [5]. Le NEMO intègre également la mesure de l'humidité ambiante, la température, la pression, des COV légers et de la teneur de  $\text{CO}_2$ , composé indicateur du confinement d'une pièce et du bon ou mauvais dimensionnement et fonctionnement du système de ventilation.

L'exemple décrit dans l'encart montre l'apport de NEMO en termes de diagnostic de la QAI.

### Recherche de source d'émission du formaldéhyde

L'exemple décrit dans l'encart ci-contre montre qu'il peut exister une pollution de fond due au relargage de polluants en l'absence de ventilation. Les travaux de l'ANSES sur la mesure des polluants émis par les produits d'ameublement et de décoration ont mis en exergue une liste prioritaire de substances à considérer pour l'air intérieur. À la suite de ces travaux, et depuis le 1<sup>er</sup> janvier 2012, l'étiquetage des produits de construction et de décoration vendus en France est devenu obligatoire en application du Décret n° 2011-321 [6]. Ce dernier impose un étiquetage en quatre classes du niveau d'émission, de A+ à C, du produit en polluants volatils dont dix composés individuels et les composés organiques volatils totaux (COV totaux) (*tableau 2*).

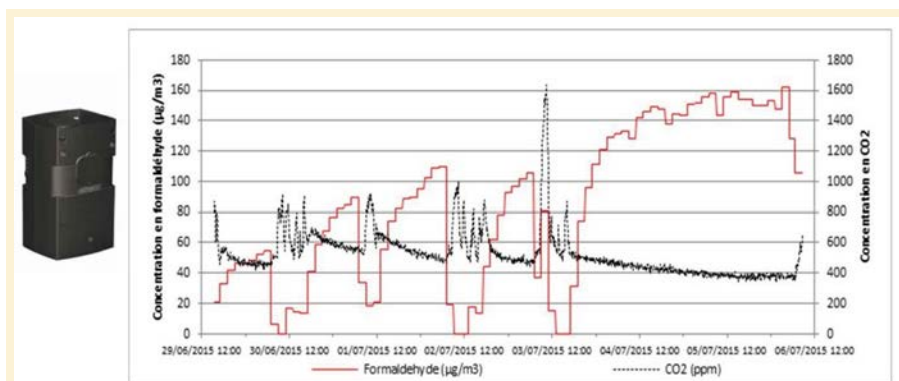
Les classes d'émission sont établies sur la base de mesures réalisées après vingt-huit jours en chambre ou en cellule d'essai d'émission, ou avant ce délai si les émissions respectent les exigences de la classe des émissions les plus faibles (A+).

La recherche de sources d'émission est devenue nécessaire avec la réglementation. Pour les matériaux émissifs, le taux d'émission en polluant est généralement exprimé en  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . Il représente la masse de polluants émise par un matériau par unité de surface et par unité de temps. Les méthodes de référence permettant de déterminer ce taux d'émission mettent

#### Exemple de la réponse du NEMO lors d'une campagne de mesures dans une salle de classe d'école, ayant une ventilation mécanique asservie à un détecteur de mouvement.

Les horaires des cours sont les suivants : de 8h45 à 11h45 puis de 13h45 à 16h00 pour les lundi, mardi, jeudi et vendredi et de 8h45 à 11h45 pour le mercredi. Le temps consacré aux récréations est de 15 à 30 minutes par demi-journée.

Une mesure de référence réalisée avec un préleveur Radiello sur une période de 4,5 jours a montré une concentration moyenne élevée de  $48,63 \mu\text{g}/\text{m}^3$  de formaldéhyde, bien supérieure à la valeur guide actuellement établie de  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Toutefois, les résultats obtenus avec NEMO sur cette même période, montrent une grande fluctuation des taux de  $\text{CO}_2$  et de formaldéhyde durant les périodes d'absence des élèves (nuit et week-end) versus les périodes de présence des élèves (jours). On observe ainsi une émission continue du formaldéhyde dont la teneur augmente en absence de ventilation, notamment pendant la nuit et le weekend, et peut atteindre une valeur plateau très élevée de  $100$  à  $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Une telle pollution de fond peut être due au relargage du formaldéhyde à partir de divers matériaux émissifs comme les produits d'ameublement ou encore de construction. NEMO a ainsi permis de mesurer l'exposition réelle des élèves qui est de  $17,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  pendant les heures de cours. Celle-ci est donc bien inférieure à la valeur guide actuelle de  $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Ce résultat est cohérent avec l'utilisation d'une ventilation asservie au détecteur de mouvement et fonctionnant à 100 % du débit nominal pendant la présence des élèves.



**Figure 5.** À gauche: photo du NEMO. À droite: analyse des teneurs de CO<sub>2</sub> et de formaldéhyde avec le préleveur NEMO pendant 7 jours dans une classe d'école ayant une ventilation mécanique asservie à un détecteur de mouvement.

en œuvre des prélèvements actifs [7]. D'autres méthodes développées plus récemment, utilisant l'échantillonnage passif, permettent des mesures *in situ*.

L'échantillonneur testé par l'École des Mines de Douai est constitué d'une boîte de Pétri de 35,4 mm de diamètre et de 20 mm de hauteur. Un filtre en fibre de verre imprégné de 500 µL d'une solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) est placé au fond de la boîte [7]. La boîte est ensuite retournée sur la surface à échantillonner ou scotchée contre celle-ci avec du ruban adhésif. Le formaldéhyde émis par le matériau, diffuse jusqu'au filtre où il est piégé et réagit pour former l'hydrazone correspondant. La durée d'exposition du préleveur sur la surface à échantillonner varie entre 4 et 8 heures. Avant et après prélèvement, les cartouches, hermétiquement fermés, doivent être conservées au réfrigérateur à environ 4 °C, à l'abri de la lumière. Pendant le transport jusqu'au laboratoire d'analyse, les cartouches sont placées dans un conteneur adapté opaque, hermétiquement fermé et réfrigéré à une température de 4 °C.

Afin de simplifier la méthode et d'assurer une mesure rapide sur site, ETHERA a mis au point un kit de diagnostic utilisable avec le lecteur Profil'Air. Il s'agit ici d'un préleveur passif utilisant le capteur nanoporeux, qui peut être posé sur le matériau émissif cible (figure 6) ou scotché au plafond. La surface sondée correspondant au diamètre du dispositif est

de 39,35 cm<sup>2</sup>. Avant et après exposition, la languette contenant le capteur est analysée optiquement via le module d'analyse Profil'Air et la mesure différentielle d'absorbance à 420 nm est corrélée à la teneur de formaldéhyde émis, en se référant à une courbe d'étalonnage établie au préalable.

## Conclusion

Il existe très peu de matériaux qui puissent être utilisés pour différents usages. Les auteurs ont voulu montrer avec différents exemples le potentiel élevé des matériaux nanoporeux pour la mesure du formaldéhyde, polluant ubiquiste de l'air intérieur. Avec la comparaison

des préleveurs passifs NEMO et RADIELLO, les auteurs ont également montré qu'il est inadéquat de réaliser des mesures moyennées de la teneur de formaldéhyde sur de longues durées pour sonder la qualité de l'air dans les salles de classe. En effet, en absence de ventilation (*i.e.* la nuit), les émissions de formaldéhyde provenant de matériaux de construction ou de mobilier en bois contreplaqué contribuent à augmenter de manière significative la teneur moyenne de formaldéhyde et à fausser l'exposition réelle des élèves. Par ailleurs, l'utilisation de NEMO, qui mesure en continu les teneurs en CO<sub>2</sub> mais aussi en formaldéhyde, présente un autre atout très important : la possibilité de mettre en évidence l'efficacité des systèmes de ventilation, ou une déficience éventuelle de ces systèmes, et finalement indiquer l'exposition réelle des occupants aux polluants de l'air.



**Figure 6.** Kit de diagnostic Profil'Air pour la mesure de formaldéhyde émis par des matériaux émissifs.

## RÉFÉRENCES

- [1] S. Kirchner, J.-F. Arenesi, C. Cochet, M. Derbez, C. Duboudin, P. Elias, A. Gregoire, B. Jédon, J.-P. Lucas, N. Pasquier, M. Pigneret, O. Ramalho, Campagne nationale Logements. État de la qualité de l'air dans les logements français - Rapport final DDD/SB - 2006-57. Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, 2006.
- [2] J. Larbre, C. Marchand, Air intérieur. Bilan/veille sur la qualité de l'air intérieur à un niveau national et international : travaux récents et nouveaux instruments disponibles, rapport de l'INERIS, déc. 2009
- [3] Guide de la qualité de l'air intérieur, VGAI : <http://www.afsset.fr/index.php?pageid=829&parentid=424>
- [4] <http://www.lcsqa.org/thematique/missions-diverses/air-interieur/elaboration-de-protocolesde-surveillance-du-formaldéhyde>
- [5] J. Vignau-Lauhere, Développement d'un préleveur passif pour la mesure du formaldéhyde dans l'air intérieur en vue d'améliorer le diagnostic dans les environnements intérieurs ? Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, 10 mai 2015
- [6] Décret n° 2011-321 du 23 mars 2011 et Arrêté du 19 avril 2011 relatifs à l'étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils
- [7] G. Poulhet, S. Dusanter, S. Crunaire, N. Locoge, V. Gaudion, C. Merlen, P. Kaluzny, P. Coddeville, *Investigation of formaldehyde sources in French schools using a passive flux sampler*, *Building and Environment*, vol. 71, pp. 111-120 (2014)