

- Particule ultra-fine
- Filtration
- Efficacité
- Aérosol

► *Dominique THOMAS,
Guillaume MOURET,
Sandrine CALLÉ-CHAZELET,
Laboratoire de Filtration et Adsorption,
LSGC/Nancy-Université/CNRS*

► *Denis BÉMER,
INRS, département Ingénierie des procédés*

FILTERING NANOPARTICLES: A PROBLEM OF SIZE?

Nanoparticles (or ultrafine particles), manufactured or used in many manufactured goods, are considered potential occupational health risk factors. This observation leads us to consider the efficiency of protection methods used, especially fibrous filters, when nanoparticles are present in aerosol form. A literature review of nanoparticle filtration has effectively revealed contradictory findings in relation to filter efficiency in this particle size range. The aim of this study is to provide answering facts to a question that is as much industrial as societal, namely, whether fibrous filters are efficient with respect to nanoparticles. In reply, efficiency measurements for different grids and fibrous filters were conducted with copper particles within the 4 - 30 nm particle size range.

- Ultrafine particles
- Filtration
- Efficiency
- Aerosol

FILTRATION DES NANOPARTICULES : UN PROBLÈME DE TAILLE ?

Les nanoparticules (ou particules ultra-fines), fabriquées ou utilisées dans de nombreux produits manufacturés, sont considérées comme des facteurs de risque potentiel pour la santé au travail. Ce constat nous amène à nous interroger sur l'efficacité des moyens de protection utilisés, notamment des filtres à fibres lorsque ces particules se retrouvent sous forme d'aérosols. En effet, une étude bibliographique sur la filtration d'un aérosol de nanoparticules a mis en évidence des résultats contradictoires sur l'efficacité des filtres dans cette gamme de taille. L'objectif de cette étude est d'apporter des éléments de réponse à cette question tant industrielle que sociétale : les filtres à fibres sont-ils efficaces vis-à-vis des nanoparticules ? Pour répondre à cette question, des mesures d'efficacité de différentes grilles et filtres à fibres ont été menées vis-à-vis de particules de cuivre de tailles comprises entre 4 et 30 nm.

Les nanoparticules (ou particules ultra-fines), fabriquées ou utilisées dans de nombreux produits manufacturés ou bien issues des processus de combustion (moteur, cigarette, ...) ou de fusion (soudage, découpe laser, ...), sont considérées comme des facteurs de risque potentiel pour la santé. Les moyens de protection vis-à-vis de ces aérosols recourent souvent à des filtres afin d'éliminer ces particules. C'est le cas des filtres disposés dans les circuits de ventilation générale, les procédés de fabrication ou les filtres des appareils de protection respiratoire.

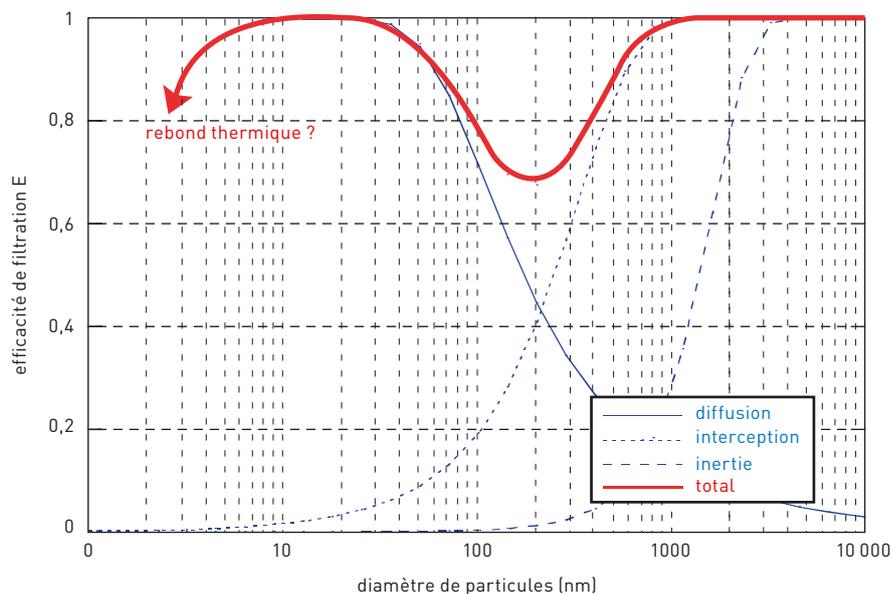
En filtration des aérosols, l'erreur la plus répandue consiste à supposer que seul un effet tamis est responsable de la capture d'une particule par un filtre à fibres, c'est-à-dire que la taille de la particule est supérieure à la dimension des pores. La réalité est plus complexe. En l'absence de champ de force autre

que celui de la gravité, les principaux mécanismes responsables de la capture de particules par un filtre à fibres sont l'inertie, l'interception directe et la diffusion [1]. En raison de son inertie, une particule lourde ne peut suivre la ligne de courant contournant la fibre et s'impacte à la surface de cette dernière. Dans le cas de l'interception directe, une particule suivant une ligne de courant est interceptée par une fibre lorsqu'elle s'approche de cette dernière à une distance inférieure à son rayon. La diffusion brownienne est significative pour des particules inférieures à 100 nm. À ces dimensions, les particules sont animées d'un mouvement brownien : leur trajectoire peut passer suffisamment près de la fibre pour subir une déviation sous l'influence du mouvement brownien et rentrer en contact avec la fibre. L'efficacité totale du filtre résulte de ces trois principaux mécanismes (cf. Figure 1). Il existe un minimum d'ef-

efficacité centrée autour de 100 à 500 nm. Cette taille de particule est dite la plus pénétrante, en anglais Most penetrating particle size (MPPS). C'est dans ce domaine de dimension particulière qu'est déterminée l'efficacité des filtres à air à très haute efficacité (HEPA) suivant la norme EN 1822. Pour les appareils de protection respiratoire, les filtres à particules sont classés en fonction de leur efficacité en trois classes P1, P2, P3, selon une méthode décrite dans la norme EN 143, avec un aérosol de particules de chlorure de sodium de diamètre médian massique d'environ 600 nm et un aérosol de gouttelette d'huile de paraffine de distribution granulométrique numérique log-normale de diamètre médian de 400 nm.

Dans le domaine des particules nanométriques, le mécanisme de collection est la diffusion. Il existe de nombreuses expressions, tant empiriques que théoriques, pour estimer l'efficacité par diffusion [2]. Toutes montrent une augmentation de l'efficacité avec la diminution de la taille des particules. En 1991, Wang et Kasper [3] remettent en cause cette augmentation de l'efficacité avec la diminution de taille des particules, en introduisant la notion de rebond thermique des particules à la surface du média. Ils considèrent que la probabilité d'adhésion entre la fibre et la particule n'est pas égale à 1. Cette probabilité est une fonction de la taille et de l'énergie cinétique de la particule. Leurs calculs les amènent à conclure qu'une baisse d'efficacité est possible pour des particules de taille inférieure à 10 nm. En 1996, Wang [4] validera ces hypothèses à partir des résultats de Ichitsubo [5] sur la filtration de particules ultrafines par des grilles en acier inox. De même, Otani [6] a pu observer une augmentation de la pénétration des particules inférieures à 2 nm au travers de tubes cylindriques, phénomène qu'il explique par le rebond thermique. Enfin, en 2004, Balazy [7] a étudié expérimentalement la filtration de gouttelettes de DEHS (di-2-ethylhexylsebaçate) par des filtres à fibres de classe G4 et F5. Leurs résultats montrent une baisse d'efficacité à partir de 20 nm. Cependant, certains auteurs imputent ces observations à des artefacts expérimentaux dus aux méthodes et instruments de mesure. Ainsi, Alonso [8] explique les résultats de Otani et Ichitsubo par des problèmes de sélection de taille des particules par les systèmes DMA. En effet, un décalage pourrait apparaître dans la partie basse du spectre

FIGURE 1
Efficacité d'un filtre à fibres
Fibrous filter efficiency



($d_p < 5$ nm) lors de l'utilisation d'un seul appareil. Les expériences, menées avec un système original de deux DMA en tandem, ne laissent apparaître aucune diminution de l'efficacité de collection par des grilles en acier inox, pas même pour des ions de 1,36 nm de diamètre. Skaptsov [9] s'est intéressé à la filtration de nanoparticules d'oxyde de molybdène MoO_3 et d'oxydes de tungstène WO_3 , d'un diamètre compris entre 3,1 et 15,4 nm, à travers une batterie de diffusion composée de 8 tamis en fil d'acier. La pénétration des particules est décroissante avec leur taille. Enfin, l'étude récente (2005) de Heim [10], menée dans des conditions très contrôlées, indiquerait une efficacité de filtration croissante jusque 2,5 nm (particules de NaCl) et, ce, pour différents médias.

Les premiers résultats contradictoires nous ont incité à entreprendre en 2004 notre propre étude dont l'objectif est de mettre en évidence la baisse ou non d'efficacité des filtres à fibres utilisés en protection individuelle ou collective vis-à-vis des nanoparticules afin de répondre à une demande industrielle de plus en plus pressante.

BANC D'ESSAI

Le banc d'essai (cf. Figure 2), conçu en inox DN25, peut être décomposé en trois parties :

- la génération de particules nanométriques,
- la sélection d'un diamètre donné afin d'obtenir un aérosol monodispersé,
- la détection et le comptage des particules en aval et en amont du média testé.

Compte tenu de la toxicité fortement suspectée des nanoparticules et du manque de données, voire de l'absence de réglementation particulière quant à leur manipulation, le principe de précaution prévaut [11]. C'est la raison pour laquelle une partie du banc a été intégrée dans une boîte à gants, l'ensemble étant placé sous armoire ventilée.

Différentes technologies existent pour la production de nanoparticules sous forme aérosol. Le générateur utilisé pour cette étude est le GFG-1000 de Palas®, fonctionnant par décharge électrique entre deux électrodes sous flux d'argon [12]. La Figure 3 donne les distributions granulométriques obtenues pour des électrodes de cuivre (réalisées au laboratoire) et des électrodes de graphite (commercialisées avec l'appareil).

FIGURE 2

Banc d'essai de filtration des nanoparticules Experimental setup for nanoparticle filtration

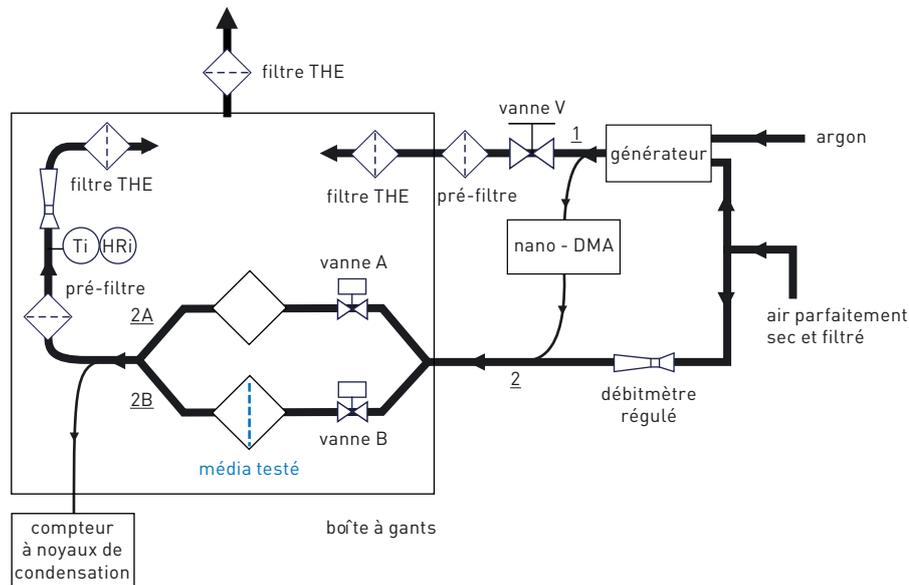
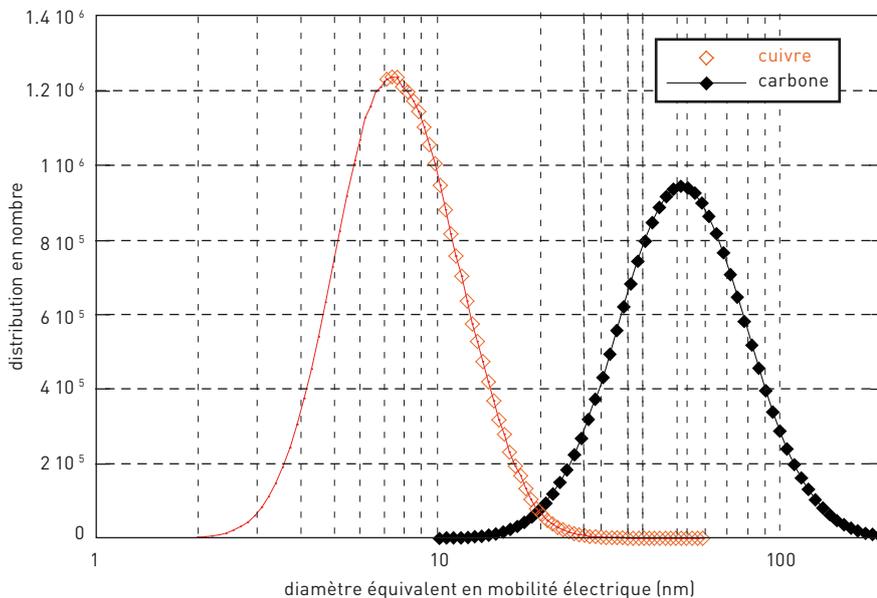


FIGURE 3

Distributions granulométriques obtenues à partir du Palas® GFG-100 à une fréquence d'étincelle de 300Hz et des pressions d'air et d'argon de 1 bar, mesurées à l'aide d'un SMPS 3936 de chez TSI® (pour le cuivre, la distribution a été extrapolée en-dessous de 7 nm en supposant une distribution log-normale)

Particle size distributions obtained from the Palas® GFG-100 at a spark frequency of 300 Hz, air and argon pressures of 1 bar, measured using a TSI® SMPS 3936 (for the copper, the distribution was extrapolated below 7 nm based on a log-normal distribution).



Pour des conditions opératoires identiques, les particules produites avec les électrodes de cuivre se situent totalement dans le domaine nanométrique (taille inférieure à 30 nm), contrairement aux électrodes de graphite dont

une partie de la distribution est submicronique.

Afin d'obtenir un aérosol monodispersé, une sélection de diamètre est opérée à partir d'un Nano-DMA TSI® 3080

[13]. Une surpression dans la conduite 1 est créée par la vanne manuelle V permettant l'envoi d'un débit de 1,5 L/min de l'aérosol généré dans le sélecteur (dépourvu de pompe autonome). Les particules en sortie de Nano-DMA ne sont pas re-neutralisées et portent une monocharge positive. Le détecteur utilisé pour compter les particules en sortie des conduites 2A et 2B, est un CNC (compteur à noyaux de condensation) TSI® 3022A. La limite basse de détection de ce compteur telle qu'elle est usuellement définie (efficacité de détection de 50 %) est de 7 nm. Néanmoins, cet appareil possède une probabilité de détection non nulle jusque 3 nm environ. Dans la mesure où nous réalisons toujours un rapport entre deux valeurs de concentration (égal à la perméance P), nous pouvons légitimement supposer que l'effet de cette efficacité de comptage est nul. Celle-ci n'a donc pas d'influence sur nos résultats.

Le rapport entre les deux valeurs de concentration aval et amont mesurées donne la perméance P et donc l'efficacité E du média :

$$P = \frac{C_{\text{aval}}}{C_{\text{amont}}} = 1 - E \quad (1)$$

La configuration en «double-conduite» de notre banc a été choisie suite aux travaux de Heim [10], démontrant qu'il s'agit là de la disposition la plus adaptée à l'étude de la filtration des particules ultrafines. Elle présente notamment l'avantage de n'utiliser qu'un seul et même détecteur pour mesurer les concentrations en amont et en aval du filtre testé, réduisant les problèmes d'artefacts expérimentaux provoqués par l'emploi de deux CNC différents.

Le protocole opératoire pour la détermination de la perméance (ou de l'efficacité) des différents médias est le suivant : pour un diamètre d_p donné, vanne A ouverte et vanne B fermée, la concentration en sortie de la conduite 2A (C_{amont}) est suivie durant 60 secondes. Les positions des vannes sont ensuite inversées (A est fermée et B ouverte) et la concentration en sortie de la conduite 2B (C_{aval}) est à son tour mesurée pendant 1 minute. La perméance P du média pour le diamètre d_p est égale au rapport entre C_{aval} et C_{amont} . Un nouveau diamètre d_p est sélectionné, une nouvelle concentration amont mesurée et ainsi de suite... Cependant, afin de pallier des incertitudes de mesure plus

FIGURE 4

Clichés MEB des grilles métalliques testées

Scanning electron microscope images of tested wire grids [a) SS25, b) SS40, c) SS75, d) SS150 and e) SS355]

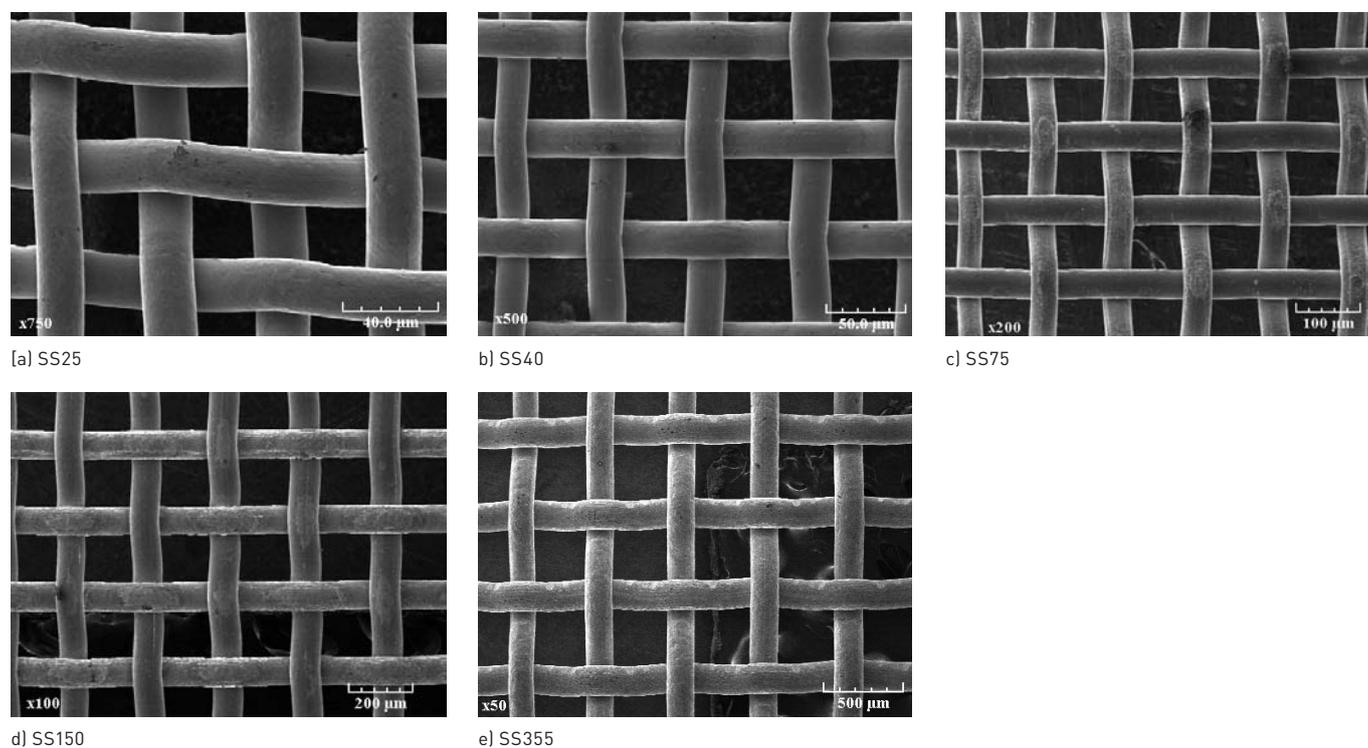


TABLEAU I

Caractéristiques physiques des grilles métalliques testées

Physical characteristics of tested wire grids

	SS25	SS40	SS75	SS150	SS355
diamètre de fibres d_f (μm)	25	36	50	100	200
ouverture de maille (μm)	25	40	75	150	355
compacité	0,393	0,372	0,314	0,314	0,283

TABLEAU II

Caractéristiques physiques des médias fibreux testés

Physical characteristics of tested fibrous media

	Média A	Média B
Nature des fibres	polyester	verre
Epaisseur (μm)	430	420
Compacité (-)	0,214	0,065
Diamètre moyen des fibres d_f (μm)	27,9	5,14
Efficacité fournie par le fabricant (à 0,3 μm à 5,3 cm/s)	Non fournie	0,62

grandes dues aux performances réduites du CNC et à des concentrations en sortie du Nano-DMA plus faibles, la démarche suivie pour les diamètres inférieurs à 7 nm est quelque peu différente et s'inspire de la norme EN 779 [14]. La détermination de la perméance est en fait triplée en mesurant 2 fois, alternativement, C_{amont} et C_{aval} .

Dans un souci de répétitivité et de reproductibilité des résultats, chacune des séries de mesures, décrite ci-dessus, a été réalisée trois fois à des jours et des distributions granulométriques de départ différents. Les valeurs de P présentées par la suite sont donc la moyenne de trois mesures pour les diamètres supérieurs à 7 nm et jusqu'à neuf mesures pour les diamètres inférieurs à 7 nm.

LES MÉDIAS FILTRANTS

Deux types de médias filtrants ont été utilisés : des grilles et des filtres à fibres. Un des objectifs de cette étude est de déterminer s'il existe une baisse

d'efficacité par rebond thermique et de comparer les résultats expérimentaux à la théorie. Nous avons donc opté pour des grilles en acier inoxydable (cf. Figure 4), de diamètre de fibres et d'ouverture de maille différents (cf. Tableau I). Elles présentent l'avantage d'une structure simple, parfaitement définie d'un point de vue géométrie, et d'une faible efficacité de capture nécessaire pour une meilleure précision des mesures de concentrations en aval du média. Par ailleurs, la simplicité de la structure, par rapport à un média fibreux, permet de mettre plus facilement en évidence un éventuel rebond thermique.

L'utilisation de filtres à fibres doit permettre de répondre à la question du degré d'efficacité de filtration vis-à-vis des nanoparticules. Le choix des médias s'est porté sur des filtres à fibres commerciaux présentant des caractéristiques différentes (cf. Tableau II). Les deux filtres A et B sont classés respectivement faible et moyenne efficacité.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

CAS DES GRILLES

Les médias utilisés ont l'avantage d'être de géométrie simple et modélisable par l'équation de Stechkina et Fuchs développée en 1966 [15] et reprise par la suite par Cheng et Yeh [16] dans leur théorie sur les batteries de diffusion :

$$\eta = 2,7 Pe^{-2/3} \quad (2)$$

avec η , l'efficacité unitaire de fibre

$$\text{et } Pe = \frac{d_f U}{D}, \text{ le nombre de Péclet,}$$

où U ($m \cdot s^{-1}$) est la vitesse d'écoulement de l'aérosol et D ($m^2 \cdot s^{-1}$) le coefficient de diffusion d'une particule de diamètre d_p .

D est donné par la formule de Millikan-Cunningham [17] :

$$D = \frac{k T C_u}{3 \pi \mu d_p} \quad (3)$$

avec T la température absolue (K), k la constante de Boltzmann (égale à $1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$) et μ la viscosité dynamique du gaz porteur ($1,8 \cdot 10^{-5} Pa \cdot s$ dans le cas de l'air à $20^\circ C$).

FIGURE 5

Efficacités des grilles inox testées entre 4 et 30 nm, à 5 cm/s
Efficiencies of stainless steel grids tested between 4 and 30 nm at 5 cm/s

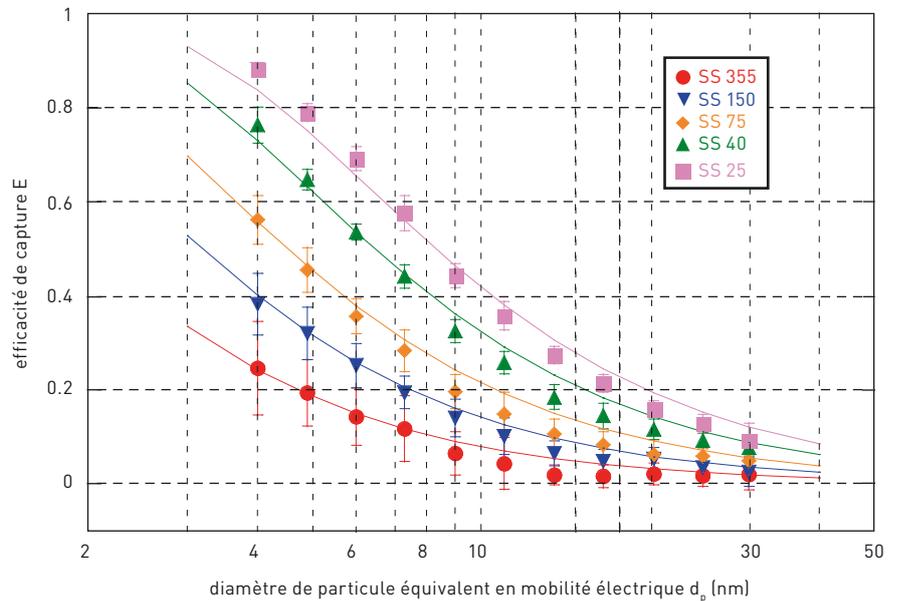
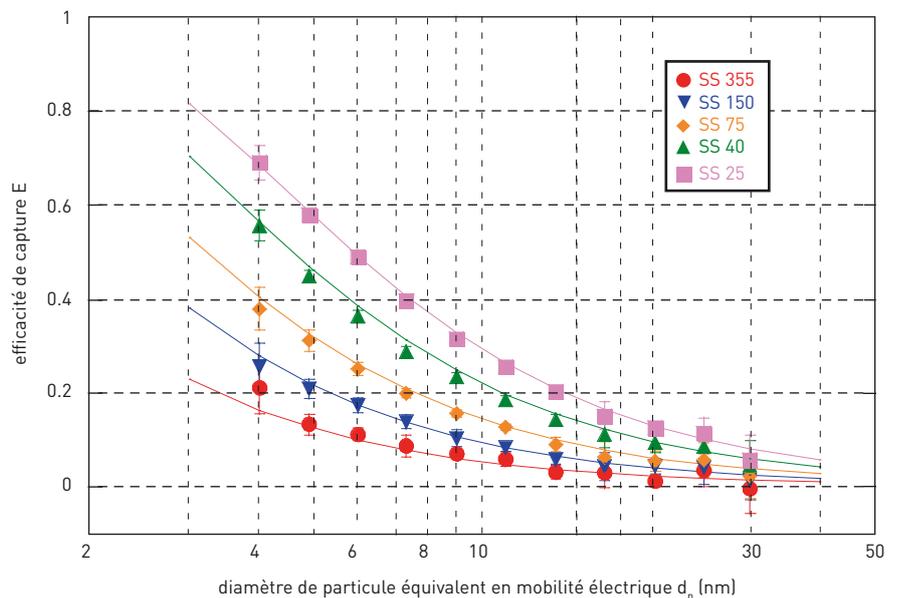


FIGURE 6

Efficacités des grilles inox testées entre 4 et 30 nm, à 10 cm/s
Efficiencies of stainless steel grids tested between 4 and 30 nm at 10 cm/s



C_u , appelé coefficient de Cunningham, permet de tenir compte de la non-continuité du milieu lorsque la taille des particules est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen λ des molécules du gaz porteur ($\lambda = 65$ nm pour l'air, à température et pression normales) [18] :

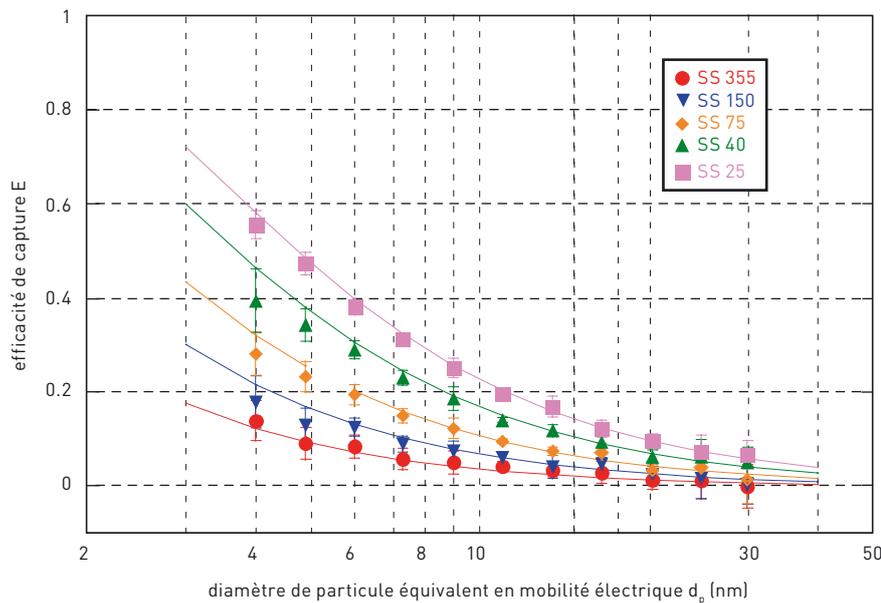
$$C_u = 1 + 1,165 Kn + 0,483 Kn \exp\left(-\frac{0,997}{Kn}\right) \quad (4)$$

où Kn , le nombre de Knudsen, est défini comme le rapport du libre parcours moyen du gaz vecteur λ sur le rayon de la particule r_p .

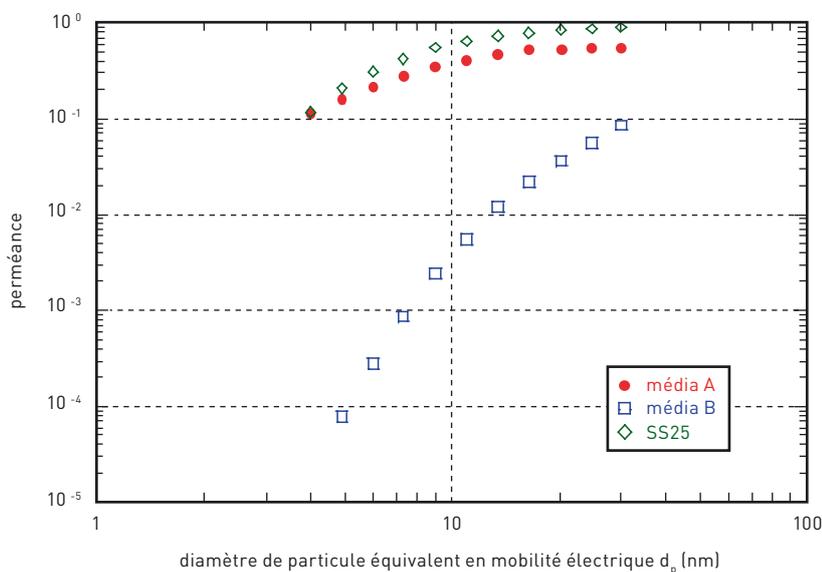
Les Figures 5, 6 et 7 présentent les efficacités expérimentales et théoriques (en trait continu) de chacune des grilles, respectivement à 5, 10 et 15 cm/s, entre 4 et 30 nm.

FIGURE 7

Efficacités des grilles inox testées entre 4 et 30 nm, à 15 cm/s
 Efficiencies of stainless steel grids tested between 4 and 30 nm at 15 cm/s

**FIGURE 8**

Efficacités des médias testés entre 4 et 30 nm, à 5 cm/s
 Efficiencies of media tested between 4 and 30 nm at 5 cm/s



Sur l'ensemble de la plage de diamètres étudiée, il existe un très bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques. Ainsi, aucun phénomène de rebond thermique n'apparaît entre 4 et 30 nm : l'efficacité des grilles augmente au fur et à mesure que le diamètre des particules diminue. Elle est d'autant plus importante que les grilles sont fines. De même, plus la vitesse de filtration est élevée et plus l'efficacité des médias est faible. Ce résultat est conforme à la théorie classique de la filtration. Ces essais mettent bien en évidence, s'il fallait encore le démontrer, que l'effet tamis n'est pas le mécanisme de capture. Force est de constater, en effet, que l'efficacité est d'environ 90 % dans les meilleures conditions pour des particules de 4 nm (grille SS25, vitesse de filtration égale à 5 cm/s) alors que la maille du tamis est 6 250 fois plus grande que la taille de la particule. En revanche, l'efficacité de capture de particules supérieures à 30 nm tend vers 0 pour ce type de média.

CAS DES MÉDIAS FIBREUX

La Figure 8 présente la perméance des deux médias testés vis-à-vis des particules nanométriques. Pour ces essais, l'aérosol a été neutralisé par passage au travers d'une source radioactive au $Kr85$. Comme dans le cas des grilles, la perméance augmente avec la taille des particules (i.e. l'efficacité diminue). Le média A est moins efficace que le média B, ce qui n'est pas surprenant compte tenu des caractéristiques physiques des médias. Notons que la perméance de ce filtre diffère peu de celle de la grille SS25 sur cette plage granulométrique.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les résultats obtenus à partir du banc d'essai de filtration des nanoparticules indiquent une absence de rebond thermique au-dessus de 4 nm. Ces résultats confirment les dernières études publiées [9, 10, 19, 20] sur le sujet. Les essais réalisés sur les deux médias fibreux attestent qu'ils constituent une barrière efficace voire très efficace vis-à-vis des nanoparticules. Afin de compléter cette étude, d'autres médias sont en cours de test, vis-à-vis de particules

chargées et de particules neutres. Un accent sera mis sur la nature des fibres afin de mieux appréhender l'influence du couple de matériaux fibre/particule. Dans le même but, la production de particules d'une autre nature chimique que le cuivre est également envisagée.

La filtration des nanoparticules ne semble donc pas être un problème de taille pour des particules supérieures à 4 nm. D'autres questions subsistent néanmoins, comme la taille limite de transition entre adsorption gazeuse et filtration particulaire. Cette question demeure primordiale pour le choix et l'amélioration des systèmes de protection pour des particules inférieures à 4 nm.

Reçu le : 03/01/2008
 Accepté le : 16/04/2008

BIBLIOGRAPHIE

- [1] BEMER D., REGNIER R., CALES S., THOMAS D., SIMON X., APPERT-COLLIN J.C., Filtration des aérosols – Performances des médias filtrants, ND 2241, Hygiène et Sécurité du Travail - Cahiers de Notes Documentaires, n°202, 2006, 7 p.
- [2] THOMAS D., Étude de la filtration des aérosols par des filtres à fibres. Mémoire d'Habilitation à Diriger les recherches, Université Henri Poincaré, 2001, 123 p.
- [3] WANG H.-C., KASPER G., Filtration Efficiency of Nanometer-Size Aerosol Particles, Journal of Aerosol Science, 1991, 22, 1, pp. 31-41
- [4] WANG H.-C. - Comparison of Thermal Rebound Theory with Penetration Measurement of Nanometer Particles through Wire Screens, Aerosol Science and Technology, 1996, 24, pp. 129-134
- [5] ICHITSUBO H., HASHIMOTO T., ALONSO M., KOUSAKA Y., Penetration of Ultrafine Particles and Ion Clusters through Wire Screens, Aerosol Science and Technology, 1996 24, pp. 119-127
- [6] OTANI Y., EMI H., CHO S.-J., NAMIKI N., Generation of Nanometer Size Particles and their Removal from Air, Advanced Powder Technology, 1995, 6, 4, pp. 271-281
- [7] BALAZY A., PODGORSKI A., GRADON L., Filtration of Nanosized Aerosol Particles in Fibrous Filters. I - Experimental Results, Journal of Aerosol Science, 2004, 35, S2, pp. 967-968
- [8] ALONSO M., KOUSAKA Y., HASHIMOTO T., HASHIMOTO N., Penetration of Nanometer-Sized Aerosol Particles through Wire Screen and Laminar Flow Tube, Aerosol Science and Technology, 1997, 27, pp. 471-480
- [9] SKAPTSOV A. S., BAKLANOV A. M., DUBTSOV S. N., LAULAINEN N. S., SEM G., KAUFMAN S., An Experimental Study of the Thermal Rebound Effect of Nanometer Aerosol Particles, Journal of Aerosol Science, 1996, 27, SI, pp. 145-146
- [10] HEIM M., MULLINS B. J., WILD M., MEYER J., KASPER G., Filtration Efficiency of Aerosol Particles below 20 Nanometers, Aerosol Science and Technology, 2005, 39, pp. 782-789
- [11] <http://www.inrs.fr/dossiers/nanomateriaux.html>
- [12] HELSPER C., MÖLTER W., LÖFFLER F., WADENPOHL C., KAUFMANN S., WENNINGER G., Investigations of a New Aerosol Generator for the Production of Carbon Aggregate Particles, Atmospheric Environment, 1993, 27A, pp. 1271-1275
- [13] CHEN D.-R., PUI D.Y.H., HUMMES D., FISSAN H., QUANT F.R., SEM G.J., Design and Evaluation of a Nanometer Aerosol Differential Mobility Analyzer (Nano-DMA), Journal of Aerosol Science, 1998, 29, pp. 497-509
- [14] Norme NF 779 : Filtres à air de ventilation générale pour l'élimination des particules - Détermination des performances de filtration. AFNOR, Paris, 2003, 71 p.
- [15] STECKINA I. B., FUCHS N. A., Studies on Fibrous Aerosol Filters - I/ Calculation of Diffusional Deposition of Aerosols in Fibrous Filters, Annals of Occupational Hygiene, 1966, 9, pp. 59-64
- [16] CHENG Y.S., YEH H.C., Theory of a Screen-Type Diffusion Battery, Journal of Aerosol Science, 1980, 11, pp. 313-320
- [17] Aerosol Measurement, ed. K. Willeke, P.A. Baron, Van Nostrand Reinhold, New York, 1993, 1131 p.
- [18] KIM J.H., MULHOLLAND G.W., KUKUCK S.R., PUI D.Y.H., Slip Correction Measurements of Certified PSL Nanoparticles using a Nanometer Differential Mobility Analyzer (Nano-DMA) for Knudsen Number from 0,5 to 83, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 2005, 110, pp. 31-54
- [19] HUANG S.-H., CHEN C.-W., CHANG C.-P., LAI C.-Y. et CHEN C.-C., Penetration of 4.5 nm to 10 µm Aerosol Particles through Fibrous Filters, Journal of Aerosol Science, 2007, 38, pp. 719-727
- [20] KIM S.C., HARRINGTON M.S. et PUI D.Y.H., Experimental Study of Nanoparticles Penetration through Commercial Filter Media, Journal of Nanoparticle Research, 2007, 9, pp. 117-125