

**Cartouches de protection
respiratoire contre les gaz acides
Établissement des performances
en laboratoire avec le dioxyde de soufre**

Ludovic Tuduri
Adrien Debernardi
Yves Cloutier
Brigitte Roberge
Jaime Lara

RAPPORTS
SCIENTIFIQUES

R-1062

NOS RECHERCHES travaillent pour vous !

Solidement implanté au Québec depuis 1980, l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) est un organisme de recherche scientifique reconnu internationalement pour la qualité de ses travaux.

Mission

Contribuer, par la recherche, à la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles ainsi qu'à la réadaptation des travailleurs qui en sont victimes;

Assurer la diffusion des connaissances et jouer un rôle de référence scientifique et d'expertise;

Offrir les services de laboratoires et l'expertise nécessaires à l'action du réseau public de prévention en santé et en sécurité du travail.

Doté d'un conseil d'administration paritaire où siègent en nombre égal des représentants des employeurs et des travailleurs, l'IRSST est financé par la Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail.

Pour en savoir plus

Visitez notre site Web ! Vous y trouverez une information complète et à jour. De plus, toutes les publications éditées par l'IRSST peuvent être téléchargées gratuitement. www.irsst.qc.ca

Pour connaître l'actualité de la recherche menée ou financée par l'IRSST, abonnez-vous gratuitement :

- au magazine *Prévention au travail*, publié conjointement par l'Institut et la CNESST (preventionautravail.com)
- au bulletin électronique [InfoIRSST](#)

Dépôt légal

Bibliothèque et Archives nationales du Québec
2019
ISBN : 978-2-89797-079-6
ISSN : 0820-8395

IRSST - Direction des communications
et de la valorisation de la recherche
505, boul. De Maisonneuve Ouest
Montréal (Québec)
H3A 3C2
Téléphone : 514 288-1551
publications@irsst.qc.ca
www.irsst.qc.ca
© Institut de recherche Robert-Sauvé
en santé et en sécurité du travail,
octobre 2019

Cartouche de protection respiratoire contre les gaz acides Établissement des performances en laboratoire avec le dioxyde de soufre

Ludovic Tuduri¹, Adrien Debernardi², Yves Cloutier¹,
Brigitte Roberge¹, Jaime Lara²

¹ IRSST

² Université de Montréal

RAPPORTS
SCIENTIFIQUES

R-1062



Avis de non-responsabilité

L'IRSST ne donne aucune garantie relative à l'exactitude, la fiabilité ou le caractère exhaustif de l'information contenue dans ce document.

En aucun cas l'IRSST ne saurait être tenu responsable pour tout dommage corporel, moral ou matériel résultant de l'utilisation de cette information.

Notez que les contenus des documents sont protégés par les législations canadiennes applicables en matière de propriété intellectuelle.

Cette publication est disponible en version PDF sur le site Web de l'IRSST.



ÉVALUATION PAR DES PAIRS

Conformément aux politiques de l'IRSST, les résultats des travaux de recherche publiés dans ce document ont fait l'objet d'une évaluation par des pairs.

REMERCIEMENTS

Les auteurs souhaitent remercier les membres du comité de suivi, ainsi que Josée Poulin (Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail) et Marie-Ève Marchand Lamarche (Université du Québec à Trois-Rivières) pour leur contribution technique.

SOMMAIRE

L'exposition des travailleurs aux contaminants aéroportés doit être maîtrisée et maintenue en deçà des valeurs limites réglementaires. Lorsque l'ensemble des mesures administratives, d'ingénierie et de protection collective ne permet pas d'atteindre des niveaux d'exposition sans danger pour leur santé, les travailleurs concernés doivent être équipés d'appareils de protection respiratoire (APR). En l'absence de situations de danger immédiat pour la vie et la santé (DIVS), des APR à épuration d'air sont utilisés. Dans le cas des contaminants gazeux, ou des vapeurs, ces APR sont munis de cartouches remplies d'adsorbants. Se pose alors la question du temps de service de ces cartouches. Pour les vapeurs organiques, des modèles prédictifs des temps de claquage sont utilisés, à l'image de Saturisk (<http://www.irsst.qc.ca/saturisk/>). Pour la famille des gaz acides, comprenant notamment le chlorure d'hydrogène (HCl), le fluorure d'hydrogène (HF), l'hydrogène sulfuré (H₂S), le chlore (Cl₂), le dioxyde de chlore (ClO₂) ou le dioxyde de soufre (SO₂), les connaissances sont si limitées qu'il n'existe pas encore, à la connaissance des auteurs, de tels outils.

Ainsi, l'objectif de ce projet était de déterminer les performances de cartouches de protection respiratoire contre les gaz acides et les effets de variables environnementales sur le temps de service. Le dioxyde de soufre a été choisi comme gaz témoin.

La littérature disponible traitant de l'épuration du SO₂ dans l'air suggère un mécanisme de chimisorption quand du charbon actif ou des fibres de carbone activé sont utilisés. Le SO₂, en présence d'oxygène et d'eau, serait oxydé en acide sulfurique (H₂SO₄) au sein même de l'adsorbant.

Afin de mener les expérimentations, une sélection de cartouches a d'abord été effectuée. L'examen des cartouches approuvées pour la protection contre les gaz acides à partir de la *Certified Equipment List* (<https://www.cdc.gov/niosh-cel/>) du National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) a permis de constituer un échantillon de 10 cartouches protégeant uniquement contre les gaz acides. Les essais de claquage réalisés avec ces cartouches en conditions de certification ont mis en évidence des courbes aux allures variées et des temps de claquage dispersés.

Une caractérisation des imprégnants métalliques des charbons, censés catalyser l'oxydation du SO₂, a permis de regrouper de manière préliminaire les cartouches en 3 familles, sur la base de leur profil d'imprégnation. Une famille s'est distinguée avec de fortes teneurs en cuivre et en zinc, alors qu'une autre ne présentait quasiment aucun des métaux recherchés. Bien que préliminaire, cette caractérisation a mis de l'avant des stratégies différentes de piégeage du SO₂, selon les manufacturiers.

Avec trois cartouches choisies pour leur profil d'imprégnation et leur temps de claquage différents, l'effet de la concentration a été mesuré. Globalement, les cartouches contre les gaz acides semblent, dans nos conditions d'essais, beaucoup plus sensibles au changement de concentration de contaminants que les cartouches contre les vapeurs organiques. Même si, pour les vapeurs organiques, il est admis qu'une baisse de la concentration d'un facteur 10 entraîne une augmentation du temps de service d'un facteur 5, une baisse de la concentration en SO₂ d'un facteur 10 entrainerait une augmentation du temps de service d'un facteur d'environ 15.

L'effet de l'humidité relative (HR) sur le piégeage du SO_2 est majeur. Elle favorise grandement la rétention du SO_2 , car elle intervient dans la réaction de chimisorption. À faible humidité relative, les profils des courbes de claquage des cartouches, sans ou à faible imprégnation métallique mesurée, sont atypiques et présentent des paliers d'adsorption hors de l'état de saturation. En se basant sur des phénomènes similaires observés avec des lits d'adsorbants divers, une hypothèse propre aux cartouches de l'étude a été proposée pour expliquer ce phénomène. Les expérimentations à différents débits d'air confirment que la cinétique de chimisorption du SO_2 peut l'expliquer partiellement. Les essais d'utilisation intermittente des cartouches montrent que le stockage des cartouches contre les gaz acides n'est pas problématique, le temps de service n'est pas affecté. La chimisorption semble irréversible.

L'équation de Wheeler-Jonas, utile pour calculer des temps de service dans le cas des vapeurs organiques, n'est pas directement applicable dans le cas du SO_2 ou d'autres gaz acides, du fait des courbes à paliers obtenues pour certaines cartouches. Elle permet cependant de bien décrire l'évolution du temps de claquage en fonction de la concentration. Avant de pouvoir l'utiliser en routine pour calculer des temps de service, la connaissance approfondie des réactions se produisant dans les cartouches est essentielle. Cette connaissance permettra de mieux comprendre l'évolution de la capacité réactionnelle des cartouches selon les conditions ambiantes d'utilisation. Il faudra également s'assurer que le taux d'adsorption du SO_2 est calculable à partir des expressions empiriques disponibles et établies pour des vapeurs organiques, avec suffisamment de justesse.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	I
SOMMAIRE	III
LISTE DES TABLEAUX	VII
LISTE DES FIGURES	IX
LISTE DES ACRONYMES, SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XI
1. INTRODUCTION	1
1.1 Contexte réglementaire.....	1
1.2 Les appareils de protection respiratoire	1
1.3 La protection respiratoire contre les gaz acides	2
2. ÉTAT DES CONNAISSANCES	5
2.1 Comment déterminer les temps de service des cartouches à épuration d'air?	5
2.2 Les modèles prédictifs	6
2.2.1 Cas des vapeurs organiques	6
2.2.2 Cas du dioxyde de soufre	7
2.3 Bilan	10
3. OBJECTIFS DE RECHERCHE	11
4. MÉTHODOLOGIE	13
4.1 Choix et caractérisation des cartouches et des charbons.....	13
4.1.1 Démarche de sélection des cartouches pour l'étude.....	13
4.1.2 Caractérisation des cartouches	13
4.1.3 Caractérisation des charbons	13
4.2 Banc d'essai pour les tests de claquage	14
4.3 Utilisation intermittente des cartouches.....	16
5. RÉSULTATS	17
5.1 Cartouches retenues pour l'étude	17
5.2 Caractérisation des cartouches et des charbons.....	18
5.2.1 Caractérisation des cartouches	18
5.2.2 Caractérisation des charbons	18
5.3 Performances des cartouches	21
5.3.1 Évaluation préliminaire et comparative des cartouches	21
5.3.2 Reproductibilité des essais de claquage.....	24
5.3.3 Effet de la concentration sur le claquage	25

5.3.4	Effet de l'humidité relative sur le claquage.....	26
5.3.5	Effet du débit d'air sur le claquage.....	29
5.3.6	Bilan	31
5.4	Examen des données expérimentales sous le prisme du modèle de Wood	32
5.4.1	Validité du modèle	33
5.4.2	Détermination des taux d'adsorption et des capacités réactionnelles	34
5.4.3	Bilan	38
5.5	Stockage et réutilisation des cartouches contre les gaz acides	39
6.	CONCLUSION.....	41
	BIBLIOGRAPHIE	45
	ANNEXE A : STOCKAGE DES CARTOUCHES.....	51

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.	Cartouches sélectionnées pour l'étude	17
Tableau 2.	Données de remplissage des cartouches	18
Tableau 3.	Caractérisation des charbons	19
Tableau 4.	Imprégnation métallique des charbons à l'étude (mg/kg)	21
Tableau 5.	Synthèse des capacités réactionnelles calculées.....	36
Tableau 6.	Comparaison des taux d'adsorption expérimentaux avec ceux calculés dans la littérature	37

LISTE DES FIGURES

Figure 1.	Exemple de courbe de claquage (adaptée de Wood, 2000).....	5
Figure 2.	Banc d'essai conçu pour l'étude.....	14
Figure 3.	Séquence d'exposition des cartouches pour simuler une utilisation intermittente.	16
Figure 4.	Courbes de claquage du SO ₂ sur les 10 cartouches à l'étude en conditions de certification.*	22
Figure 5.	Effet de l'humidité relative sur les courbes de claquage du SO ₂ pour 7 des 10 cartouches retenues (HR=20 ou 50 %, 500 ppm, Q=32 L/min, T=20-22 °C).*	23
Figure 6.	Courbes de claquage du SO ₂ pour les 3 autres cartouches retenues (HR=20 %, 500 ppm, Q=32 L/min, T=20-22 C).	24
Figure 7.	Reproductibilité des tests de claquage (HR=50 %, Q=32 L/min, T=20-22 °C)... ..	25
Figure 8.	Effet de la concentration sur <i>tcl10</i> % (HR=50 %, Q=32 L/min, T=20-22 °C).	26
Figure 9.	Effet de l'humidité relative sur <i>tcl10</i> % (Q=32 L/min, T=20-22 °C).....	27
Figure 10.	Effet de l'humidité relative sur l'allure des courbes de claquage (Q=32 L/min, T=20-22 °C).	28
Figure 11.	Effet du débit d'air sur l'allure des courbes de claquage du SO ₂ (HR=20 %, T=20-22 °C).	30
Figure 12.	Effet de la concentration en eau sur l'oxydation du SO ₂ (adaptée de Gaur et coll., 2007).	31
Figure 13.	Description des données expérimentales par l'équation de Wheeler-Jonas, en conditions de certification.	33
Figure 14.	Linéarisation de l'équation de Wheeler-Jonas avec les données de la cartouche North 75002L.....	35
Figure 15.	Capacités réactionnelles à 20 et à 50 % d'humidité relative.....	36
Figure 16.	Taux d'adsorption pour 1 % (haut) et 10 % (bas) de claquage à 20 et à 50 % d'humidité relative pour les trois cartouches testées.	38
Figure 17.	Comparaison des temps de claquage du SO ₂ sans stockage (continu) ou avec stockage de 10 ou 30 jours entre chaque réutilisation.	40
Figure 18.	Profil des courbes de claquage du SO ₂ pour une utilisation continue ou intermittente (10 ou 30 jours) pour les cartouches SCOTT 742 WA1, North N75002L et 3M 6002.....	51

LISTE DES ACRONYMES, SIGLES ET ABRÉVIATIONS

B :	Facteur de structure du charbon ($\text{mL}_{\text{adsorbant}}/\text{mol}$) ^{1.8} (mol/cal) ²
β :	Coefficient d'affinité ou constante de similarité
C_0 et C :	Concentration en contaminant (g/L) à l'entrée et à la sortie de la cartouche
d_L :	Densité liquide (g/mL)
d_p :	Diamètre moyen des granules de charbon (cm)
k_v :	Taux d'adsorption (1/min)
$k_{vx\%}$:	Taux d'adsorption (1/min) calculé à partir de données à x % de claquage
M :	Masse moléculaire (g/mol)
P/P_0 :	Pression relative, rapport entre pression partielle et pression de vapeur saturante
P_e	Polarisation moléculaire (mL/mol)
PS 50 :	Centile 50 de la distribution de taille des granules de charbon
PS 70 :	Centile 70 de la distribution de taille des granules de charbon
Q :	Débit d'air à travers la cartouche (L/min)
R :	Constante des gaz parfaits ($1,987 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
T :	Température (K)
t_{cl} :	Temps de claquage (min)
$t_{clx\%}$:	Temps de claquage à x % (min)
v_L :	Vitesse linéaire de l'air traversant la cartouche (cm/s)
W :	Masse de charbon dans la cartouche (g)
W_0 :	Volume microporeux ($\text{mL}/\text{g}_{\text{charbon}}$)
W_e :	Capacité d'adsorption du charbon (g/g)
W_r :	Capacité réactionnelle du charbon (g/g)

$W_{rx\%}$:	Capacité réactionnelle du charbon (g/g) calculée à partir de données à x % de claquage
ρ :	Densité apparente du charbon (g/L)
AIHA :	American Industrial Hygiene Association
APR :	Appareil de protection respiratoire
APRA :	Appareil de protection respiratoire autonome
BET :	Brunauer-Emmett et Teller
CFR :	<i>Code of Federal Regulations</i>
CSA :	Canadian Standard Association (maintenant appelée « groupe CSA »)
CNESST :	Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail
CSTC :	Code de sécurité pour les travaux de construction
DIVS :	Danger immédiat pour la vie ou la santé
D-R :	Dubin-Radushkevich
FPC :	Facteur de protection caractéristique
HR :	Humidité relative (%)
IBUR :	<i>Immediate breakthrough upon reuse</i>
IFS :	Indicateur de fin de service
INRS :	Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (France)
INSPQ :	Institut national de santé publique du Québec
IRSST :	Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail
IUPAC :	International Union of Pure and Applied Chemistry
LSST :	Loi sur la santé et la sécurité du travail
MTESS :	Ministère du Travail, de l'Emploi et de la Solidarité sociale
MDDELCC :	Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques
NIOSH :	National Institute for Occupational Safety and Health

NOx:	Oxydes d'azote
RADS:	<i>Reactive Airways Dysfunction Syndrome</i>
RLRQ :	Recueil des lois et des règlements du Québec
RSST :	Règlement sur la santé et la sécurité du travail
RSSTM :	Règlement sur la santé et la sécurité du travail dans les mines
SST :	Santé et sécurité du travail
TEDA :	Triéthylènediamine
VEMP :	Valeur d'exposition moyenne pondérée
VECD :	Valeur d'exposition courte durée
W-J :	Wheeler-Jonas

1. INTRODUCTION

1.1 Contexte réglementaire

Alors même que les activités de secteurs d'activités professionnelles peuvent causer l'exposition des travailleurs à de multiples dangers, la Loi sur la santé et la sécurité du travail (LSST, ministère du Travail, de l'Emploi et de la Solidarité sociale (MTESS)) vise leur élimination à la source. Elle prévoit également, lorsque tous les moyens de contrôle de l'exposition à la source ont été effectués et que la concentration des contaminants demeure à un niveau nuisible à la santé et à la sécurité des travailleurs, le recours à la protection collective et individuelle. Pour sa part, le Règlement sur la santé et la sécurité du travail (RSST, MTESS) fixe certaines normes qui doivent être respectées, afin de protéger la santé des travailleurs et d'assurer leur sécurité et leur intégrité physique. D'autres textes réglementaires, comme le Code de sécurité pour les travaux de construction (CSTC, MTESS), ou le Règlement sur la santé et la sécurité du travail dans les mines (RSSTM, MTESS) peuvent préciser ou proposer d'autres normes.

En ce qui concerne la qualité de l'air, l'article 45 du RSST prévoit le recours à la protection respiratoire dans les cas où la teneur en oxygène serait inférieure à 19,5 % et les valeurs de concentration en contaminants dépasseraient les valeurs déterminées à son annexe 1 : valeur d'exposition moyenne pondérée (VEMP), valeur d'exposition courte durée (VECD), valeur plafond.

Les appareils de protection respiratoire (APR) utilisés par les travailleurs du Québec doivent être certifiés par le National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) des États-Unis, selon le règlement *approval of respiratory protective devices* (42 CFR part 84, 2018). Leur ajustement, leur utilisation ainsi que leur entretien doivent suivre la norme CSA Z94.4, « Choix, entretien, et utilisation des respirateurs » (Association canadienne de normalisation-CSA, 1993)¹. Cette norme prévoit qu'un programme de protection respiratoire doit également être mis en place.

Afin de faciliter la tâche des entreprises dans le domaine de la protection respiratoire, la Commission des normes, de l'équité, de la santé et de la sécurité du travail (CNESST) a publié un guide pratique de protection respiratoire (Lara et Vennes, 2003) préparé par l'Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST). L'IRSST a également publié un manuel d'utilisation (IRSST, 2019) de l'outil d'aide à l'identification d'appareils de protection respiratoire approuvés par le NIOSH (<https://wwwn.cdc.gov/niosh-cel/>).

1.2 Les appareils de protection respiratoire

Les appareils de protection respiratoire peuvent être scindés en deux familles. La première comprend les appareils de protection respiratoire autonomes (APRA) et les APR à adduction d'air. Ils approvisionnent le travailleur en air pur grâce à une bouteille qu'il porte ou une ligne d'approvisionnement indépendante de l'air ambiant.

¹ En date du 15/11/2018, c'est la version datant de 1993 qui est en vigueur.

La deuxième famille regroupe les APR qui épurent l'air ambiant contaminé avant qu'il ne soit respiré par les travailleurs. Au sein de cette famille, on distingue les appareils à ventilation assistée, c.-à-d. munis d'un moteur entraînant l'air à travers la cartouche, des autres, sans ventilation assistée, dits « à pression négative ». Pour débarrasser l'air de ses contaminants, les APR sont équipés de filtres à efficacité variable lorsqu'il s'agit de particules, d'aérosols, de poussières. Ils peuvent aussi être munis de cartouches ou de boîtiers remplis d'adsorbant(s) pour les polluants à l'état gazeux ou sous forme de vapeurs.

1.3 La protection respiratoire contre les gaz acides

Les gaz acides, tels que le chlorure d'hydrogène (HCl), le fluorure d'hydrogène (HF), l'hydrogène sulfuré (H₂S), le chlore (Cl₂), le dioxyde de chlore (ClO₂) et le dioxyde de soufre (SO₂) sont des contaminants potentiels en milieu de travail. Ces gaz sont appelés ainsi car lorsque dissous dans l'eau, ils rendent cette dernière acide.

Pour réduire en dernier ressort l'exposition des travailleurs aux gaz acides en général, des cartouches de protection respiratoires spécifiques sont approuvées par le NIOSH. Elles sont remplies d'un adsorbant constitué de charbon actif, qui est souvent imprégné d'un réactif avec lequel le gaz acide peut réagir. Ce dernier est alors piégé dans la cartouche. L'ajout d'une composante chimique au mécanisme de piégeage complique les observations expérimentales, car ce produit d'imprégnation n'est pas connu. De surcroît, chaque gaz acide réagit de façon très spécifique avec l'imprégnant d'un charbon donné, multipliant ainsi les champs d'investigation possibles. Certains manufacturiers d'APR proposent des calculateurs de temps de service, sans précisions sur la méthode de détermination, mais de manière générale, le fonctionnement et les performances de telles cartouches sont peu caractérisés dans la littérature scientifique.

Devant cette situation, il apparaît intéressant de mener une étude pour accroître les connaissances à l'égard des cartouches contre les gaz acides. Elle pourrait permettre, dans un premier temps, d'avoir une meilleure évaluation comparative de leurs performances, puis fournir une meilleure appréciation des besoins nécessaires à la construction future d'un modèle mathématique pour évaluer leurs temps de service, à l'image de Saturisk (<http://www.irsst.qc.ca/saturisk/>). Afin de maximiser les retombées d'une telle étude appliquée sur la chimisorption, les efforts ont été concentrés sur un seul contaminant de type gaz acide. Notre choix s'est porté sur le SO₂.

Le SO₂ est un gaz acide utilisé en tant que réactif dans diverses industries, telles que la fabrication d'acide sulfurique ou d'autres molécules soufrées (famille des sulfites...), les pâtes et papiers (agent blanchissant), le bioalimentaire (agent antiparasitaire et antiseptique) (Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles, INRS, 2006). Il peut aussi être émis par certains procédés industriels, comme le raffinage du pétrole, la fabrication de pâtes et papiers, l'extraction de minerais soufrés, et tout autre procédé nécessitant la combustion de matériaux soufrés. L'utilisation de sulfites dans la blanchisserie, en milieu viticole, ou dans les conserveries peut également entraîner le dégagement de dioxyde de soufre (Penven, 2014).

Le SO₂ est incolore, plus lourd que l'air et dégage une odeur piquante détectable à environ 0,5 ppm². Ce gaz est un irritant pour les voies respiratoires et est corrosif pour la peau et les yeux (INRS, 2006). Ses VEMP, VECD et sa concentration DIVS sont respectivement 2, 5 et 100 ppm. Outre des effets aigus, qui seraient à l'origine de 139 cas d'intoxication (dont 62 % d'origine professionnelle), de fortes et brèves expositions pourraient mener à des pathologies chroniques, telles que la bronchiolite oblitérante et des maladies pulmonaires obstructives chroniques (Institut national de santé publique du Québec, INSPQ, 2003). Elles sont également susceptibles de favoriser le développement de l'asthme irritatif aigu (*reactive airways dysfunction syndrome*, RADS; INRS, 2006; Abramson et coll. 2010; Andersson et coll., 2006). Des expositions répétées à des concentrations plus modérées (*low-dose RADS*) entraîneraient des effets similaires (Penven, 2014). Des dommages aux voies respiratoires ont été rapportés pour des concentrations d'exposition inférieures à la VEMP (Haddam et coll., 2009) et chez les asthmatiques, un effet bronchoconstricteur est observable dès 1 ppm (Sheppard, 1988).

² https://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/pages/fiche-complete.aspx?no_produit=2360

2. ÉTAT DES CONNAISSANCES

La détermination du temps de service, ou temps d'utilisation sécuritaire, des cartouches de protection respiratoire est une préoccupation de longue date qui a trouvé, historiquement, plusieurs types de réponses. La détection sensorielle (la perception par un sujet portant un APR d'un goût, d'une odeur ou d'une irritation) a d'abord été utilisée pour identifier la fin de vie des cartouches. En ce sens, la norme CSA Z94.4-93 (CSA, 1993) décourage l'utilisation d'APR à cartouches dans le cas d'exposition à des contaminants difficilement décelables. De manière intrinsèque, cela a sous-entendu le recours à des APR à approvisionnement d'air, à adduction d'air ou autonome, plus coûteux et plus difficiles à implanter en milieu de travail. La version 2011 de la norme CSA Z94.4 (CSA, 2011), reconduite en 2016, proscriit maintenant cette approche du fait de ses limites (variabilité interindividuelle du seuil de détection olfactif et manque de corrélation entre seuil de détection olfactif et toxicité (Falcy et Malard, 2005). Cette norme recommande, en l'absence d'indicateur de fin de service (IFS), le remplacement des cartouches selon un calendrier basé sur les informations du fabricant ou des évaluations de l'efficacité de la cartouche.

2.1 Comment déterminer les temps de service des cartouches à épuration d'air?

Selon le [Guide pratique de protection respiratoire](#) (Lara et Vennes, 2003), le « claquage d'une cartouche » est défini comme l'« état d'une cartouche qui a atteint sa saturation complète ». Le temps de claquage, quelquefois appelé « temps de percée », est le temps à partir duquel la cartouche ne capture plus la totalité des contaminants auxquels elle est exposée. La figure 1 présente la courbe de claquage conventionnelle d'une cartouche exposée à un contaminant de concentration C_0 , et dont la concentration en sortie de cartouche est C .

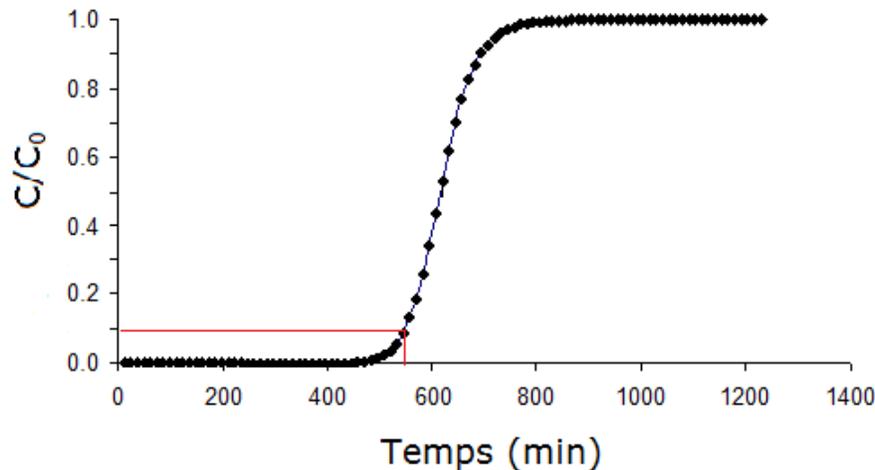


Figure 1. Exemple de courbe de claquage (adaptée de Wood, 2000).

Le recours à des IFS est, d'un point de vue sécuritaire, la méthode la plus robuste. Favas (2005) présente les différentes options proposées dans la littérature et le commerce. Cette méthode consiste à installer à la sortie de la cartouche un système de détection de

contaminant(s), qui émet un signal, sonore ou visuel, à son (leur) passage. L'intérêt majeur de cette méthode est qu'elle tient compte des conditions réelles d'exposition et d'utilisation de la cartouche, comme la concentration et la température ambiante, la variation de débit respiratoire et les temps éventuels de stockage entre chaque utilisation. Elle présente cependant quelques limites, comme le coût, les interférences avec l'humidité, ou encore la spécificité de la réponse du détecteur. Récemment, la compagnie 3M a commercialisé une cartouche contre les vapeurs organiques équipés d'un IFS (Checky et coll., 2016). L'INRS (France) travaille également sur des capteurs pour les vapeurs organiques (Galland, Demay, Henrard, et Martin, 2010) et le NIOSH, pour sa part, s'intéresse à la détection précoce du sulfure d'hydrogène (H_2S , Greenawald, Boss, Reeder et Bell, 2016) et du cyanure d'hydrogène (HCN, Greenawald, Boss, Snyder, Reeder et Bell, 2017). À la connaissance des auteurs, aucune publication récente traitant d'un IFS pour le SO_2 n'est disponible.

En l'absence d'IFS, la caractérisation de l'efficacité des cartouches exige leur mise à l'essai, en laboratoire, selon de multiples conditions d'exposition (concentration du/des contaminant(s), température, débit d'air, humidité relative...) afin d'établir des courbes de claquage pour les contaminants étudiés. Une pratique largement acceptée dans le domaine de la protection respiratoire consiste à utiliser le « temps de claquage 10 % » comme référence pour définir le temps de service. Celui-ci est défini comme le temps où la concentration en sortie de cartouche est égale à 10 % de la concentration d'exposition ($C/C_0 = 0,1$ cf. Figure 1). Cela étant, C , la concentration respirée par le travailleur, devrait toujours être inférieure aux valeurs limites d'exposition. Les données obtenues peuvent être utilisées en tant que telles pour évaluer les performances des cartouches et établir un calendrier de changement de cartouches au sein d'un programme de protection respiratoire. Elles peuvent aussi être agrégées, compilées afin de proposer des modèles de prédiction des temps de service.

2.2 Les modèles prédictifs

Les modèles prédictifs en protection respiratoire ont pour objet de modéliser par des équations mathématiques les mécanismes de piégeage de contaminants par une cartouche, dans des conditions d'exposition variables, afin d'établir son temps de service. Ils devraient démontrer une grande justesse, mais, si un biais devait être caractérisé, alors une sous-estimation des temps de claquage calculés, pour des raisons sécuritaires, serait préférable. La nature des données à fournir par l'utilisateur pour les faire fonctionner devrait être connue et leurs valeurs accessibles, pour faciliter leur compréhension et leur utilisation.

2.2.1 Cas des vapeurs organiques

Les cartouches de protection respiratoire utilisées pour se protéger des vapeurs organiques contiennent du charbon actif, un matériau microporeux capable de les piéger selon un mécanisme d'adsorption. L'adsorption est définie de manière générale par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) comme « l'augmentation de concentration d'une substance dissoute à l'interface d'une phase condensée et d'une phase liquide, du fait de forces de surfaces. L'adsorption peut aussi se produire à l'interface entre une phase condensée et une phase gazeuse ». Dans le contexte de la protection respiratoire contre les vapeurs organiques, l'adsorption met en jeu des forces physiques, dites de Van der Waals, de faible énergie.

De nombreux modèles, qui prennent en compte ce mécanisme de piégeage, existent pour prédire le temps de service de ce genre de cartouches (Wood, 2010). Le modèle de Wood est

cependant le plus utilisé. Il utilise l'équation de Wheeler-Jonas (W-J, Lodewyckx, Wood et Ryu, 2004; Jonas et Rehrmann, 1973) pour calculer les temps de claquage :

$$t_{cl} = \frac{W_e W}{C_0 Q} - \frac{W_e \rho}{k_v C_0} \text{Ln} \left(\frac{C_0 - C}{C} \right) \quad (1)$$

avec :

t_{cl} : Temps de claquage (min)

W_e : Capacité d'adsorption du charbon (g/g)

W : Masse de charbon dans la cartouche (g)

C_0 et C : Concentration en contaminant (g/L) à l'entrée et à la sortie de la cartouche

Q : Débit d'air à travers la cartouche (L/min)

ρ : Densité apparente du charbon (g/L)

k_v : Taux d'adsorption (1/min)

Les valeurs de W et ρ sont spécifiques de la cartouche et peuvent être déterminées expérimentalement. Quant à Q , C_0 et C , ils sont fixés par l'utilisateur du modèle selon les conditions d'utilisation de la cartouche. Seules deux variables restent à déterminer. La capacité d'adsorption W_e est obtenue à partir de l'équation de Dubinin-Radushkevich (D-R, Dubinin, 1989) pour décrire les isothermes d'adsorption des vapeurs organiques :

$$W_e = W_0 * d_L e^{\left(-B P_e^{-1.8} * R^2 * T^2 * \text{Ln}^2 \left(\frac{P}{P_0} \right) \right)} \quad (2)$$

avec :

W_0 : Volume microporeux (mL/g_{charbon})

d_L : Densité liquide (g/mL)

B : Facteur de structure du charbon (mL_{adsorbat}/mol)^{1.8}(mol/cal)²

P_e : Polarisation moléculaire (mL/mol)

R : Constante des gaz parfaits (1,987 cal·K⁻¹·mol⁻¹ ou 8,314 J·K⁻¹·mol⁻¹)

P/P_0 : Pression relative, rapport entre pression partielle et pression de vapeur saturante

Finalement, k_v , le taux d'adsorption qui traduit la cinétique de transfert de matière entre l'air et l'adsorbant peut être obtenu moyennant quelques hypothèses à l'aide de diverses équations empiriques (par exemple, Wood et Stampfer, 1993; Wu, Claesson, Fangmark et Hammarstrom, 2005). Ce modèle est adaptable afin de prendre en compte l'effet de l'humidité relative (HR) et de l'adsorption multicomposé (Wood, 2004a; Wood et Snyder, 2007).

2.2.2 Cas du dioxyde de soufre

Les cartouches de protection respiratoire contre le SO₂ protègent généralement contre d'autres molécules telles que HCl, HF, H₂S, Cl₂ ou encore ClO₂.

Les données de claquage de cartouches publiées concernant le SO₂ avec des cartouches gaz acides sont, à la connaissance des auteurs, quasi inexistantes. Wood (2004b) semble

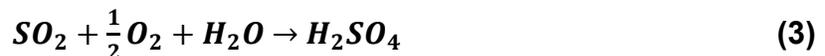
corroborer cette assertion. Bien qu'un modèle prédictif ne soit pas décrit dans la littérature pour prédire les temps de service des cartouches « gaz acides » pour le SO₂, son piégeage par des adsorbants poreux, principalement du charbon actif, lui, l'a été. Il semblerait que ce soit les évolutions réglementaires dans le domaine environnemental qui aient encouragé les recherches dans le domaine, le SO₂ étant avec d'autres oxydes d'azote (NO_x) responsable du phénomène des pluies acides (Likens, Wright, Galloway et Butler, 1979). Le support de piégeage du SO₂ devrait présenter à la fois une capacité d'adsorption suffisamment élevée, et, contrairement à la problématique en protection respiratoire, être régénérable pour rendre l'application viable économiquement (Henning et Schäfer, 1993).

2.2.2.1 Synthèse des données de la littérature

L'effet des différentes propriétés physiques du charbon sur la capacité de sorption de différents charbons actifs a pu être étudié. Lizzio et DeBarr (1996) évoquent une corrélation « raisonnable » pour qualifier la relation entre la quantité de SO₂ adsorbée selon la surface spécifique de ses différents charbons à l'étude. Guo et Lua (2001) présentent une relation linéaire entre la capacité d'adsorption en SO₂ et la surface spécifique de charbons provenant de résidus de coquilles de fruits de palmiers. Anurov (1996) précise que la capacité d'adsorption en SO₂ est directement proportionnelle à la surface spécifique du charbon, pourvu que celui-ci provienne de la même matière première, chimiquement activée avec la même méthode (pyrolyse de 500 à 800 °C).

Il y aurait, par ailleurs, plusieurs types d'adsorption pour le SO₂ sur du charbon actif. La première serait de type réversible, et l'autre de type irréversible (Davini, 2001; Martin, Perrard, Joly, Gaillard et Delecroix, 2002). Raymundo-Pinero, Cazorla-Amoro, Salinas-Martinez de Lecea, et Linares-Solano (2000), dans une synthèse bibliographique, mentionnent que deux énergies d'adsorption du SO₂ sur des surfaces carbonées ont pu être mesurées. La première, de l'ordre de 50 kJ/mol correspondrait à une adsorption faible, ou physisorption (telle que celle associée aux vapeurs organiques), et l'autre, supérieure à 80 kJ/mol qui correspondrait à une adsorption forte, ou chimisorption. Cette chimisorption, ou adsorption chimique est définie par l'IUPAC comme la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat (le SO₂ dans ce cas) dans une monocouche de surface. Ainsi l'adsorption physique du SO₂ serait explicable par les propriétés physiques du charbon, et la chimisorption par la nature des fonctions chimiques de surface du charbon. Par son caractère acide, le SO₂ interagirait plutôt avec les groupes de surfaces basiques du charbon (Nieto-Márquez et coll., 2014; Mangun, DeBarr et Economy, 2001; Raymundo-Piñero, Cazorla-Amorós et Linares-Solano, 2003), notamment des groupes azotés. Le pourcentage d'oxygène dans les échantillons de charbon semble être défavorable pour la capacité d'adsorption du SO₂ (Davini, 1990). Kisamori et coll. (1994), puis Lizzio et DeBarr (1996) indiquent que la majeure partie des groupements fonctionnels contenant de l'oxygène à la surface des charbons entrave l'adsorption du SO₂.

Cette interaction avec les groupements fonctionnels du charbon n'est que la première étape de la chimisorption. La littérature s'entend pour dire que le charbon a une activité catalytique pour oxyder le SO₂ en acide sulfurique (H₂SO₄), en présence d'oxygène et d'eau, selon la réaction globale suivante :



L'apparition intermédiaire du trioxyde de soufre (SO₃) est également consensuelle, mais ce sont les mécanismes proposés qui peuvent différer (Gaur, Asthana et Verma, 2006; Lizzio et DeBarr, 1997; Mochida et coll., 2000; Martin et coll., 2002; Bagreev, Bashkova et Bandosz, 2002). Gaur, Sharma et Verma (2007) suggèrent que l'eau a un double rôle, celui de solubiliser le SO₃, puis d'éluver l'acide sulfurique formé afin qu'il libère les sites de réaction.

Outre la présence de groupements fonctionnels favorables au piégeage du SO₂, c'est l'imprégnation du charbon avec des composés chimiques réactifs qui permet d'augmenter sa capacité de sorption. Le taux d'imprégnation, la morphologie de l'imprégnant, le traitement à la chaleur peuvent modifier les performances des charbons (Romero et coll., 2013). Wu, Chang et Chung (2007) démontrent ainsi qu'un charbon imprégné de triéthylènediamine à 4 % (TEDA) présente une meilleure capacité d'adsorption qu'un charbon vierge. De la même manière, l'imprégnation avec de l'hydroxyde de potassium (KOH) à 10 % augmente d'un facteur 13,2 la quantité de SO₂ retenue par un charbon (Lee, Park, Chung et Choi, 2002), le transformant en K₂SO₄. Fortier et coll. (2007) démontrent quant à eux l'effet positif de l'imprégnation du charbon par du carbonate de potassium à hauteur de 12 % (K₂CO₃), transformant le SO₂ en KHSO₃.

Des espèces métalliques (Cu, V, Fe, Ni, Co, Mn,...) sont également utilisées pour imprégner les charbons actifs. Ces espèces pourraient, dans certains cas, catalyser la réaction (3), la rendre plus rapide, et augmenter la capacité de sorption du charbon (Davini, 2001; Gaur et coll., 2007; Carabineiro et coll., 2003). Dans certains cas, d'autres produits de réaction entre les métaux imprégnés et le SO₂ sont proposés (Gao, Liu, Zhang, Luo et Cen, 2011; Tseng et Wey, 2004; Arcibar-Orozco, Rangel-Mendez et Bandosz, 2013).

Par ailleurs, l'humidité relative de l'air impacte les capacités de piégeage des charbons. Pour des gaz acides comme le SO₂ ou le HCl, il est admis que le temps de service des cartouches augmente avec le niveau d'humidité relative (Revoir et Bien, 1997).

2.2.2.2 Adaptation du modèle de Wood pour les gaz réactifs et le dioxyde de soufre

Il existe des modèles théoriques pour décrire l'« adsorption chimique » de gaz réactifs sur des charbons imprégnés (Graceffo, Chatterjee, Moon et Tien, 1989; Chatterjee et Tien, 1989), mais leur complexité rend difficilement concevable leur utilisation pour décrire le claquage d'une cartouche de protection respiratoire. Dans la mesure où il n'est plus seulement question d'adsorption physique, mais aussi de chimisorption du SO₂, la pertinence d'utiliser le modèle de Wood (équations (1) et (2)) n'est pas évidente. En effet, il n'est plus possible, pour des raisons mécanistiques, de parler de capacité d'adsorption W_e . Par ailleurs, il faudrait vérifier la validité des équations permettant de calculer k_v , celles-ci étant plutôt destinées aux vapeurs organiques (Jonas et Rehrmann, 1974; Wood et Stampfer 1993; Lodewyckx et Vansant, 2000). Elles peuvent prendre en compte les cinétiques des étapes prépondérantes de l'adsorption, sans inclure de contribution cinétique à la réaction chimique du SO₂. Wood (Wood, 2005) propose de modifier l'équation de W-J (1) pour calculer des temps de claquage et d'utiliser l'expression de Wood et Lodewyckx (2003, équation (5)) pour calculer k_v :

$$t_{cl} = \frac{W_r W}{C_0 Q} - \frac{W_r \rho}{k_v C_0} \ln \left(\frac{C_0 - C}{C} \right) \quad (4)$$

avec :

W_r : Capacité réactionnelle du charbon (g/g)

Dans des travaux complémentaires, Verhoeven et Lodewyckx (2001), puis Lodewyckx et Verhoeven (2003) ont étudié l'applicabilité de l'équation de W-J à l'adsorption chimique de l'ammoniac (NH_3) et du chlore sur des charbons « BPL » et « Whetlerite ASC » (avec et sans triéthylènediamine) et concluent qu'elle décrit bien ce phénomène. Les taux d'adsorption (k_v) calculés se comparent bien à des valeurs établies avec l'équation de Wood et Lodewyckx (2003) et l'hypothèse d'un transfert de matière contrôlé par la diffusion de surface est évoquée.

$$k_v = 800 * \beta^{0,33} * d_p^{-1,5} * v_L^{0,75} * \sqrt{W_e/M} \quad (5)$$

avec :

β : Coefficient d'affinité, ou constante de similarité

d_p : Diamètre moyen des granules de charbon (cm)

v_L : Vitesse linéaire de l'air traversant la cartouche (cm/s)

M : Masse moléculaire (g/mol).

Bien que l'équation (4) soit aussi simple d'usage que celle de Wheeler-Jonas, il n'en reste pas moins que la prédétermination de W_r demeure un défi, car chaque gaz réagit sur le charbon avec sa réaction propre, et aucune équation telle que l'équation de D-R (2) ne permet de prédire W_r . Cependant, d'après Lodewyckx et Verhoeven (2003), un nombre limité d'expérimentations sur un couple charbon/contaminant permettrait d'obtenir des valeurs de W_r et de k_v , qui, à leur tour, autoriseraient le calcul de t_{cl} théoriques dans des conditions différentes de celles retenues pour l'expérimentation.

2.3 Bilan

Alors que les APR à cartouches contre les gaz réactifs sont proposés comme une solution pour réduire l'exposition au SO_2 , au NH_3 , au Cl_2 ,..., et que la réglementation impose l'établissement de calendriers de changement de cartouches, peu de données probantes sont présentes pour soutenir les choix des milieux de travail. Les manufacturiers de cartouches peuvent leur fournir de l'assistance, car il est très probable que les données dont ils disposent soient plus vastes que celles publiées dans la littérature scientifique. Certains d'entre eux fournissent, en ligne, des évaluations de temps de claquage dans certaines conditions environnementales, sans toutefois préciser la source des données (calcul ou expérimentation). Dans une communication présentée lors de la conférence de l'American Industrial Hygiene Association (AIHA) en 2004, et pour élaborer son calculateur de temps de service GasRemove, Wood mentionnait : *Greatest need is data!* (Wood, 2004b). Quatorze ans plus tard, cette affirmation demeure vraie. Outre l'acquisition de données expérimentales de claquage, la caractérisation physique et chimique des charbons et des cartouches utilisés par les travailleurs serait très utile pour mieux comprendre ces données.

Dans ce contexte, il apparaît pertinent de mener des travaux de recherche sur les gaz réactifs et leurs interactions avec les charbons imprégnés. Ceux proposés dans cette étude se concentreront sur un contaminant, le SO_2 , avec un nombre limité de cartouches dédiées à ce contaminant, dans des conditions environnementales d'exposition variables.

3. OBJECTIFS DE RECHERCHE

Ce projet de recherche a pour objectif principal de déterminer les performances de cartouches de protection respiratoire contre les gaz acides, et les effets de variables environnementales sur leur temps de service.

Plus spécifiquement, il s'agit de :

- Identifier un échantillon d'une dizaine de cartouches de protection respiratoire utilisées dans les milieux de travail québécois;
- Caractériser les cartouches et les adsorbants qu'elles contiennent;
- Tester ces cartouches dans différentes conditions d'exposition au SO₂, sur un banc d'essai spécialement conçu. À cet effet, il s'agit de :
 - Construire un banc d'essai;
 - Effectuer des tests de claquage dans des conditions similaires à celles prévues pour la certification par le NIOSH;
 - Évaluer l'effet de la concentration d'exposition sur le temps de claquage;
 - Évaluer l'effet de l'humidité relative et du débit d'air sur les temps de claquage;
 - Évaluer l'effet de l'intermittence d'utilisation et des conditions de stockage des cartouches sur le temps de claquage;
- Explorer de manière préliminaire les méthodes/modèles permettant d'estimer les temps de service.

4. MÉTHODOLOGIE

4.1 Choix et caractérisation des cartouches et des charbons

4.1.1 Démarche de sélection des cartouches pour l'étude

Un inventaire de l'ensemble des cartouches de protection respiratoire contre les gaz acides disponibles au Québec a été réalisé en consultant la *Certified Equipment List*³ fournie par le NIOSH en novembre 2016. Les sites Web des manufacturiers ont ensuite été consultés pour s'assurer que les cartouches n'étaient pas obsolètes, et que la distribution commerciale pouvait théoriquement se faire au Québec. Les cartouches combinées fournissant d'autres types de protection (particules, vapeurs organiques, multigaz...) ont été exclues.

4.1.2 Caractérisation des cartouches

Pour chaque cartouche sélectionnée, il a été déterminé :

- ses dimensions : section et épaisseur de la cartouche, permettant entre autres de définir la vitesse linéaire (v_L) de l'air contaminé passant au travers de celle-ci;
- la masse de charbon (W) qu'elle contient.

4.1.3 Caractérisation des charbons

Pour chaque charbon, il a été déterminé :

- son taux d'humidité;
- sa granulométrie, avec des tamis de tailles 0,50; 0,84; 1,00; 1,19; 1,25; 1,70; 2,00 et 2,36 mm;
- sa densité apparente (ρ), en utilisant la méthode normalisée ASTM D2854-2009 (ASTM international, 2009);
- sa surface spécifique et son volume microporeux;

La surface spécifique se définit par la formation d'une monocouche d'argon sur toute la surface du charbon et se calcule à partir de la relation de Brunauer-Emmett et Teller (BET, Rouquerol, Rouquerol et Sing, 1998).

La caractérisation poreuse des charbons a été effectuée en déterminant les isothermes d'adsorption d'argon (Ar) à une température de 87 K. Les isothermes ont été mesurées entre $P/P_0 = 10^{-6}$ et $P/P_0 = 10^{-1}$, avec un appareil Micromeritics ASAP 2020. La surface microporeuse des charbons a été déterminée en traitant les résultats expérimentaux avec la « méthode t » (t-method ou t-plot). Le volume microporeux a été déterminé avec la méthode de D-R.

³ <https://www.cdc.gov/niosh-cel/>

- son imprégnation.

La caractérisation des métaux contenus dans les charbons des cartouches sélectionnées a été réalisée par un laboratoire contractuel. À cette fin, une méthode s'apparentant à une méthode d'extraction et d'analyse des métaux présents dans les sols a été choisie (Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 2014). Le choix des métaux à rechercher était notamment basé sur différents travaux récents sur la préparation de charbons imprégnés (Romero et coll., 2013; Smith et coll., 2010; Smith et coll., 2012).

4.2 Banc d'essai pour les tests de claquage

Afin de réaliser l'ensemble des tests de claquage de cette étude, un banc d'essai a été conçu (figure 2). Il s'inspire du montage utilisé par le NIOSH pour mettre à l'épreuve les cartouches de protection respiratoire contre les gaz acides candidats à la certification (NIOSH, 2008). Il a été adapté en fonction des objectifs de l'étude et de la configuration de la zone de travail.

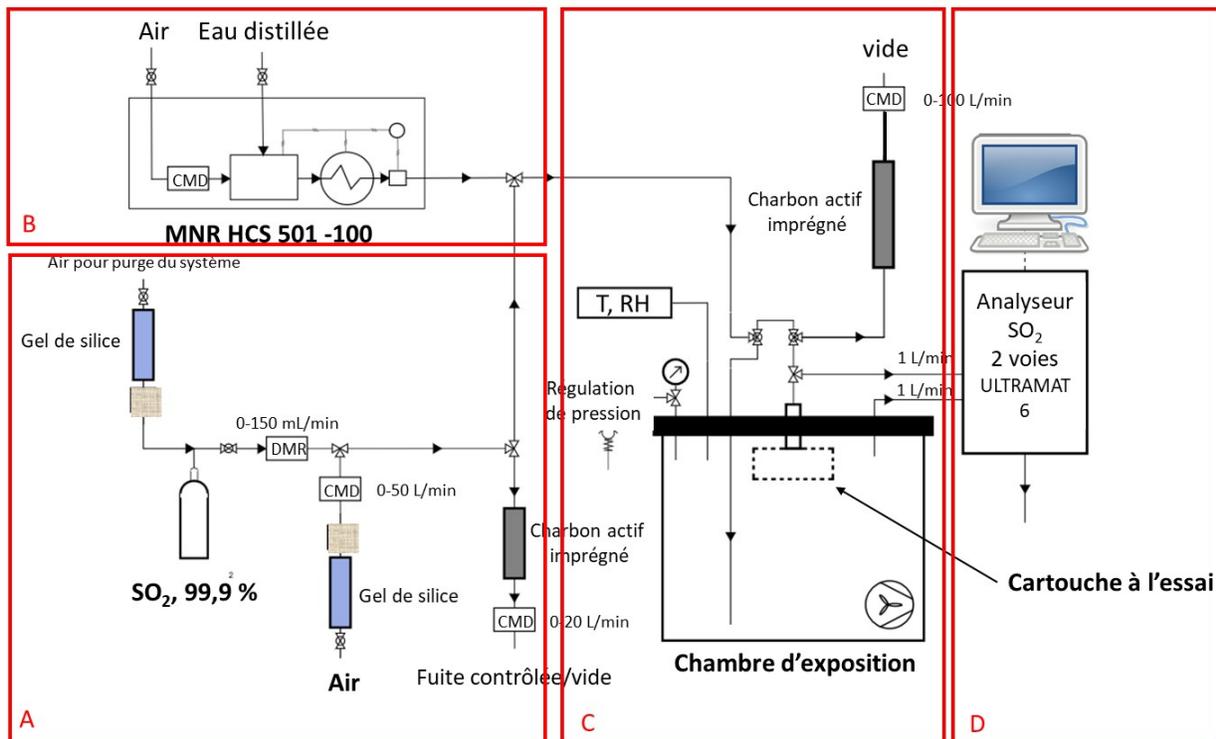


Figure 2. Banc d'essai conçu pour l'étude.

Le SO_2 utilisé pour les tests de claquage provient d'une bouteille sous pression (34 psi, 99,98 % en SO_2 , Praxair Canada inc.). Ce SO_2 est dilué une première fois par l'ajout d'un faible débit d'air comprimé sec (partie A). Tout ou partie de ce flux gazeux, selon les concentrations désirées dans la chambre, est à nouveau dilué par un débit d'air stable plus important dont la température et l'humidité relative sont contrôlées par un générateur d'atmosphère MNR (Miller Nelson instruments HCS 501) (partie B). Trois débitmètres (« CMD » sur la figure 2, TSI 4000

series et 4100 series) et un rotamètre (noté « DMR » sur la figure 2, Concoa, Matheson 602) permettent de contrôler les débits gazeux dans les conduits du montage.

L'air contaminé ainsi obtenu est ensuite introduit dans la chambre d'exposition (environ 21 L), qui est constituée de verre et de polytétrafluoroéthylène. Un petit ventilateur uniformise le mélange dans l'enceinte (partie C) dont la pression est maintenue à la pression ambiante. L'air contaminé passe ensuite au travers de la cartouche fixée horizontalement sur le couvercle de la chambre de réaction. La température, l'humidité relative et la pression sont mesurées à l'intérieur de la chambre d'exposition, grâce à un thermohygromètre (Vaisala HM34) et un manomètre (Union Carbide, 0-15 psi). Un analyseur (Ultramat 6, Siemens) à deux cellules de mesure en parallèle, quantifie les valeurs de concentration en SO_2 avant (C_0) et après (C) le passage au travers de la cartouche. Cet analyseur est doté de deux détecteurs de SO_2 basés sur la spectrométrie infrarouge, dont les rayonnements sont émis par un disque en céramique chauffé. De ce fait, il est sensible aux interférences provoquées par l'humidité relative de l'air. Les valeurs de concentration fournies par l'analyseur doivent donc être corrigées en fonction de cette humidité relative. Ainsi, avant chaque séquence de travail, un « blanc » doit être réalisé sur l'air au taux d'HR requis par les expérimentations.

Dans les conditions expérimentales de ce projet et selon le constructeur, la limite de détection de l'analyseur est de 0,5 ppm. Les mesures lors d'un essai sont enregistrées toutes les 15 secondes par un outil informatique, grâce à un émetteur Ethernet sans fil (Omega 802.11 b/g), pour traitement et analyse subséquents.

L'ensemble des expérimentations est réalisé sous une hotte, et les rejets d'effluents contaminés en SO_2 provenant de ce montage sont traités avec du charbon actif imprégné. L'étalonnage de l'analyseur de SO_2 est contrôlé périodiquement à l'aide de deux bouteilles de gaz étalon aux concentrations certifiées en SO_2 de 20 ppm \pm 5 % et 260 ppm \pm 2 % (certifiés standard, Praxair Canada inc.).

Les performances du montage répondent aux critères exigés par le NIOSH (NIOSH, 2008). En effet, lors des essais à 500 ppm présentés dans la sous-section 5.3.1., la concentration moyenne C_0 atteinte (10 essais de claquage d'une durée moyenne de plusieurs heures chacun) fut de 502 \pm 14 ppm. De plus, lors d'essais à 200 ppm (sous-section 5.3.3), la concentration C_0 fut de 208 \pm 12 ppm).

4.3 Utilisation intermittente des cartouches

Des essais de claquage fractionnés ont également été mis en œuvre (figure 3).

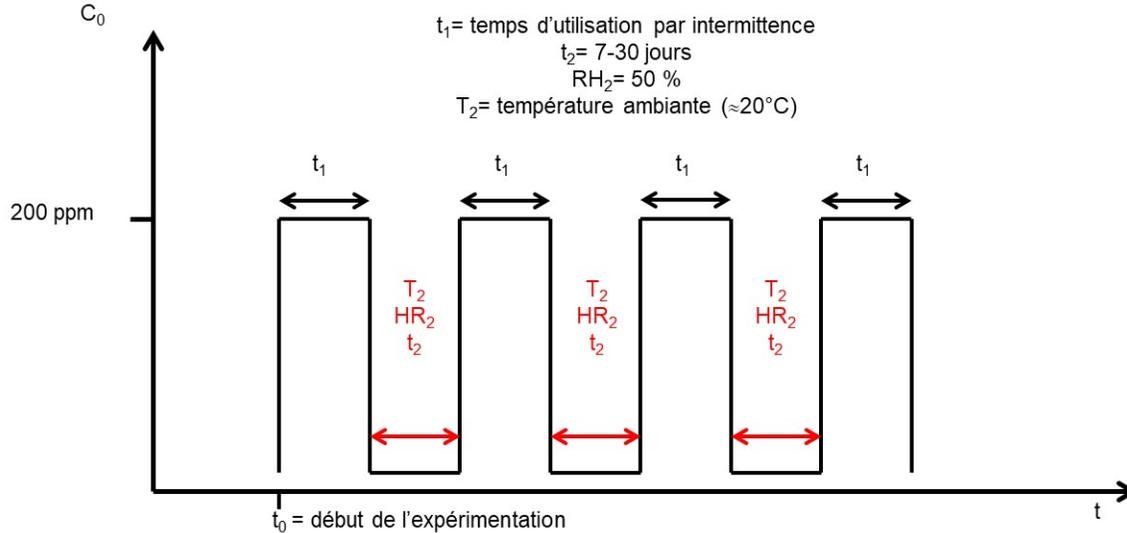


Figure 3. Séquence d'exposition des cartouches pour simuler une utilisation intermittente.

Trois cartouches provenant de la sélection réalisée ont été exposées de manière séquentielle (exposition/stockage/exposition/stockage/exposition/stockage/exposition) à une concentration $C_0 = 200 \text{ ppm}$, ($Q = 32 \text{ L/min}$, $HR = 50 \%$, $T = 20\text{-}22 \text{ }^\circ\text{C}$). La durée de chaque reprise, t_1 , a été choisie pour représenter le quart du temps de claquage 10 % ($t_1 = \frac{1}{4} t_{cl10\%}$) de la cartouche considérée dans des conditions continues d'exposition. Entre chaque reprise, les cartouches ont été stockées dans une armoire régulée en température et en humidité relative (Forma Scientific, modèle 3851) à $HR_2 = 50 \%$ et $T_2 \approx 20 \text{ }^\circ\text{C}$, pour une durée t_2 de 10 jours dans une première série de tests, puis 30 jours dans une seconde.

5. RÉSULTATS

5.1 Cartouches retenues pour l'étude

En date de novembre 2016, il a été recensé grâce à la recherche dans la CEL, 79 cartouches de protection respiratoire (hors boîtiers pour APR motorisés) pouvant protéger contre les gaz acides. L'objet du projet étant de mieux comprendre les performances des cartouches contre le SO₂, les cartouches offrant d'autres types de protection (particules, vapeurs organiques, multigaz) en plus de la protection contre les gaz acides ont été exclues de la sélection originale. Finalement, ce sont 13 cartouches qui ont été identifiées contre les gaz acides (reconnaissables à la bande de couleur blanche autour de la cartouche). De ces 13 cartouches, les 10 suivantes ont été retenues pour l'étude (tableau 1).

Tableau 1. Cartouches sélectionnées pour l'étude

Compagnie	Référence commerciale	Appellation dans le rapport
3M	3M 7000051850	3M 6002
Dräger	6738026	Dräger X-plore
Honeywell Safety	N75002L	North 75002L
	B100200	Survivair B100200
Moldex	#7200	Moldex 7200
	#8200	Moldex 8200
MSA	815363	MSA Advantage
	464032	MSA Comfo
Scott Safety	7422-WA1	SCOTT 742 WA1
Sundström	H02-3621	Sundström SR 231

5.2 Caractérisation des cartouches et des charbons

5.2.1 Caractérisation des cartouches

Le tableau 2 présente quelques données propres aux cartouches à l'étude.

Tableau 2. Données de remplissage des cartouches

	Masse de charbon W (g)	Densité apparente ρ (g/mL)
MSA Advantage	59,4	0,53
SCOTT 742 WA1	46,6	0,56
North 75002L	53,2	0,53
3M 6002	56,8	0,50
Moldex 7200	64,4	0,55
Dräger X-plore	53,4	0,46
Moldex 8200	59,4	0,53
Sundström SR 231	115,6	0,51
Survivair B100200	63,2	0,56
MSA Comfo	53,9	0,56
Moyenne (\pm écart-type)	$56,7 \pm 5,6^*$	$0,53 \pm 0,03$

* la cartouche Sundström SR 231 est exclue de la moyenne

La masse de charbon est relativement homogène d'une cartouche de manufacturier à l'autre, excepté pour la compagnie Sundström, qui présente la spécificité de proposer une seule cartouche de protection respiratoire à fixer sur la pièce faciale. Ces cartouches contre les gaz acides contiennent cependant une masse plus importante d'adsorbant que leur contrepartie contre les vapeurs organiques (masse de $45,4 \pm 6,4$ g, Tuduri et coll., 2015). Pour des cartouches ayant les mêmes dimensions géométriques, cela se traduit logiquement par une densité apparente du charbon plus importante dans le cas des cartouches contre les gaz acides ($0,53 \pm 0,03$ g/mL) que dans le cas des cartouches contre les vapeurs organiques ($0,43 \pm 0,02$ g/mL). Il est aussi probable que l'imprégnation du charbon modifie sa densité.

5.2.2 Caractérisation des charbons

Le tableau 3 présente certaines caractéristiques des charbons à l'étude.

Tableau 3. Caractérisation des charbons

	Surface (m ² /g)		Microporeuse/spécifique (%)	Volume microporeux (mL/g)	Teneur en eau (%)	Taille des grains de charbon (mm)	
	Spécifique	Microporeuse				PS 50	PS 70
	BET	t-plot		D-R			
MSA Advantage	1047	863	82	0,38	7,7	1,06	0,92
Scott 742 WA1	967	817	84	0,35	4,3	1,02	0,89
North 75002L	1151	1122	97	0,43	14,4	1,18	1,06
3M 6002	1248	1217	98	0,46	12,7	1,18	1,06
Moldex 7200	1317	1275	97	0,49	14,5	1,20	1,10
Dräger X-plore	1378	1309	95	0,51	2,1	1,23	1,12
Moldex 8200	1114	1060	95	0,41	15,5	1,27	1,22
Sundström SR 231	1233	1178	96	0,46	4,6	1,15	1,05
Survivair B100200	1036	880	85	0,38	4,3	1,05	0,88
MSA Comfo	926	794	86	0,34	12,8	1,05	0,92
Moyenne ± écart-type	1142 ± 151	1052 ± 198		0,42 ± 0,06	9,3 ± 5,2	1,14 ± 0,09	1,02 ± 0,11

Les surfaces spécifiques observées ($1142 \pm 151 \text{ m}^2/\text{g}$) sont de l'ordre de grandeur attendu pour des charbons actifs utilisés en protection respiratoire, mais elles sont inférieures à celles mesurées lors de l'étude Saturisk consacrée aux cartouches contre les vapeurs organiques ($1400 \pm 100 \text{ m}^2/\text{g}$). Il est probable que leur surface ait été réduite par l'imprégnation de différentes espèces à leur surface (Lee et coll., 2002; Arcibar-Orozco et coll., 2013). Il en découle également un volume microporeux moins important pour ces cartouches ($0,42 \pm 0,06 \text{ mL/g}$) contre $0,53 \pm 0,04 \text{ mL/g}$. Le percentile 70 de la distribution granulométrique ($1,02 \pm 0,11 \text{ mm}$) est similaire à celui déterminé pour le charbon contenu dans les cartouches contre les vapeurs organiques ($1,11 \pm 0,04 \text{ mm}$), cohérent avec une densité de charbon et un remplissage de la cartouche plus importants.

Finalement, la teneur en eau de ces cartouches ($9,3 \pm 5,2 \%$) est plus élevée que celle des cartouches contre les vapeurs organiques ($3,1 \pm 1,2 \%$), ce qui semble cohérent compte tenu des mécanismes de chimisorption présentés dans la sous-section 2.2.2.

Le tableau 4 présente les niveaux de concentration des charbons en différentes espèces métalliques. Dans la mesure où la méthode d'extraction utilisée n'a pas été développée pour des matrices « charbons », les résultats fournis restent qualitatifs. Cependant, parce que les taux d'extraction de cette méthode sont similaires pour l'ensemble des charbons, les valeurs obtenues métal par métal pour les charbons à l'étude peuvent être comparées.

Parmi les métaux recherchés, l'argent, le chrome, le cobalt, le manganèse, le nickel, le palladium et le vanadium sont les moins présents. Le charbon témoin, provenant d'une cartouche contre les vapeurs organiques, permet de mettre de l'avant les imprégnations significatives sur les charbons gaz acides. Il est alors possible de distinguer trois profils de charbon différents :

- Celui présentant de faibles teneurs en métaux : 3M 6002, Dräger X-plore et Moldex 8200;
- Celui présentant une teneur importante en aluminium, avec ou sans titane : MSA Advantage, MSA Comfo et North 75002L;
- Celui à teneur élevée en cuivre, avec une présence éventuelle de zinc et/ou de molybdène, et/ou d'aluminium : SCOTT 742 WA1, Moldex 7200, Sundström SR 231, Survivair B100200.

Alors que les caractéristiques des cartouches et des charbons présentées dans les tableaux 2 et 3 sont relativement homogènes, c'est du côté de l'imprégnation que s'expriment les différences. La recherche d'éléments métalliques a été fructueuse, mais d'autres imprégnants métalliques, ou des imprégnants de nature différente, non recherchés dans cette étude, pourraient également améliorer la caractérisation des charbons. Il reste donc un effort supplémentaire de caractérisation à mener sur ces cartouches. Les résultats obtenus, en parallèle des essais de claquage pour le lot de cartouches initial dans des conditions standards, ont permis de réaliser un premier criblage de ces cartouches, et d'en sélectionner quelques-unes pour mieux caractériser leurs performances.

Tableau 4. Imprégnation métallique des charbons à l'étude (mg/kg)

	Al	Ag	Cr	Co	Cu	Mn	Mo	Ni	Pd	Ti	V	Zn
MSA Advantage	670	*	2,4	3,3	16	3,0		9,6		210	13	
Scott 742 WA1	550	9,3	5,5	3,1	67000	3,8	61	13		180	17	69000
North 75002L	1100				12	8,8		3,4		35		
3M 6002	37				7,8	28						
Moldex 7200					27000	4						
Dräger					75	3,4	11					
Moldex 8200					6,1	3,0						
Sundström SR 231	130	1,0			58000	38	8000	2,1		5,4		14000
Survivair B100200	670	7,8	16	3,5	66000	9,2	160	20		180	47	64000
MSA Comfo	670		5,3	2,8	10	5,6	1,0	11		210	34	
Témoin⁴					7,8	3,5						

* les cases vides signifient que les métaux n'ont pas été détectés

5.3 Performances des cartouches

Les 10 cartouches retenues pour l'étude ont été mises à l'essai sur le banc construit à cette fin. Les tests ont été menés sur des cartouches non conditionnées, telles que reçues. Nombre d'essais préparatoires ont été réalisés afin de s'assurer que l'humidité relative n'interférait pas avec les mesures de SO₂. Comme indiqué dans la section 4.2, des blancs ont été réalisés avant chaque séquence de travail pour « compenser » le signal du détecteur associé à la présence d'eau. L'exposition de cartouches différentes à de l'air humide sans SO₂ a montré que l'eau « claquait » bien avant le SO₂, (<20 min, Q=32 L/min, T=20-22 °C) et qu'elle ne perturbait donc pas la détection du claquage du SO₂.

5.3.1 Évaluation préliminaire et comparative des cartouches

Afin d'avoir un premier aperçu comparatif des performances des cartouches, des tests de claquage en conditions de certification NIOSH ont été réalisés (500 ppm, HR=50 %, Q=32 L/min, T=20-22 °C). La figure 4 présente les courbes obtenues.

⁴ Témoin : charbon actif issu d'une cartouche contre les vapeurs organiques, connue sans imprégnant.

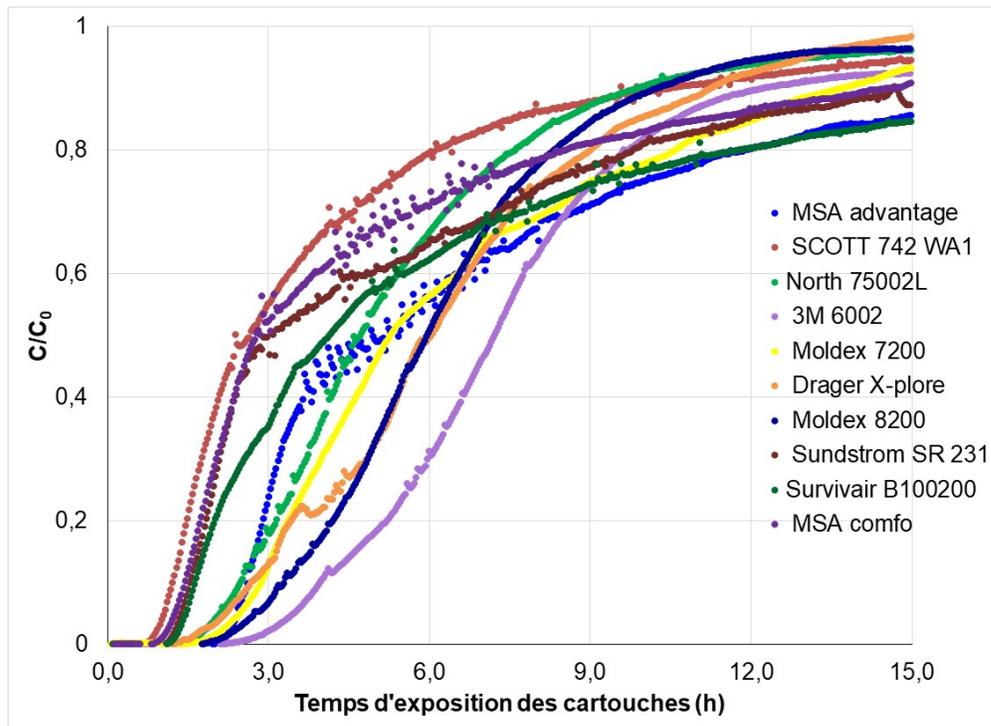


Figure 4. Courbes de claquage du SO₂ sur les 10 cartouches à l'étude en conditions de certification.*

* pour la cartouche Sundström SR 231, un débit d'air de 64 L/min a été utilisé au lieu de 32 L/min

Dans les conditions de certification, l'atteinte de la saturation pour les 10 cartouches est supérieure à 12 h, voire 15 h pour certaines. L'allure générale des courbes est conforme aux attentes. Les pentes de ces courbes varient cependant d'une cartouche à l'autre, et une bonne partie des cartouches présente des courbes asymétriques. Les $t_{cl1\%}$ varient entre 46 et 144 minutes et sont donc bien supérieures à la valeur de 30 min requise par le NIOSH pour certification. Les $t_{cl10\%}$ varient quant à eux entre 65 et 250 minutes. Les cartouches à charbon imprégné de type « Cu-Zn », présentent les temps de claquage parmi les plus courts, alors que les cartouches à faible imprégnation métallique mesurée présentent ceux les plus longs.

Afin de compléter cette évaluation préliminaire et de vérifier, pour l'ensemble des cartouches, l'effet attendu de l'humidité relative (Revoir et Bien, 1997) sur le claquage du SO₂, une seconde série de tests de claquage a été réalisée en réduisant l'humidité relative à 20 %. Les figures 5 et 6 présentent les résultats obtenus. À des fins de comparaison, les résultats obtenus à 50 % ont été inclus dans la figure 5.

Excepté pour la cartouche MSA Comfo, l'ensemble des $t_{cl10\%}$ diminue nettement (baisse comprise entre 38 % et 62 %), avec des valeurs comprises entre 50 et 100 min à HR=20 %. En plus d'un claquage hâtif, les courbes obtenues à HR=20 % présentent des pentes plus abruptes pour atteindre un plateau proche de la saturation ($C/C_0 \approx 1$) (figure 5A et B). Cela est cohérent avec des temps de claquage plus courts, synonymes de diffusion longitudinale (radiale) dans la cartouche moins prononcée. Les cartouches MOLDEX 7200 et 8200 semblent moins affectées. Les courbes des cartouches North 75002L, 3M 6002 et Drager X-Plore présentent quant à elles un palier d'adsorption plus ou moins long ($C/C_0 \neq 1$), avant de repartir vers la saturation.

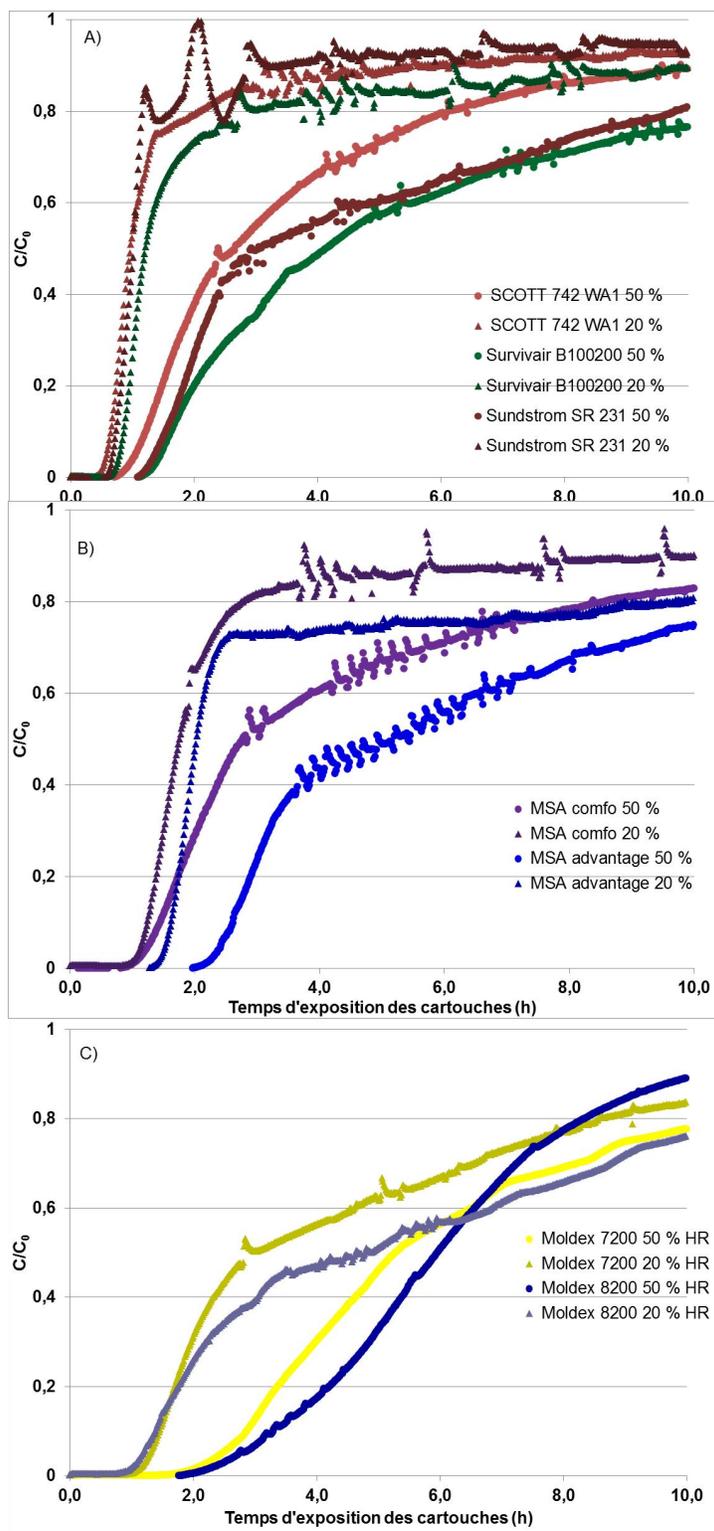


Figure 5. Effet de l'humidité relative sur les courbes de claquage du SO_2 pour 7 des 10 cartouches retenues (HR=20 ou 50 %, 500 ppm, Q=32 L/min, T=20-22 °C).*

* pour la cartouche Sundström SR 231, un débit d'air de 64 L/min a été utilisé

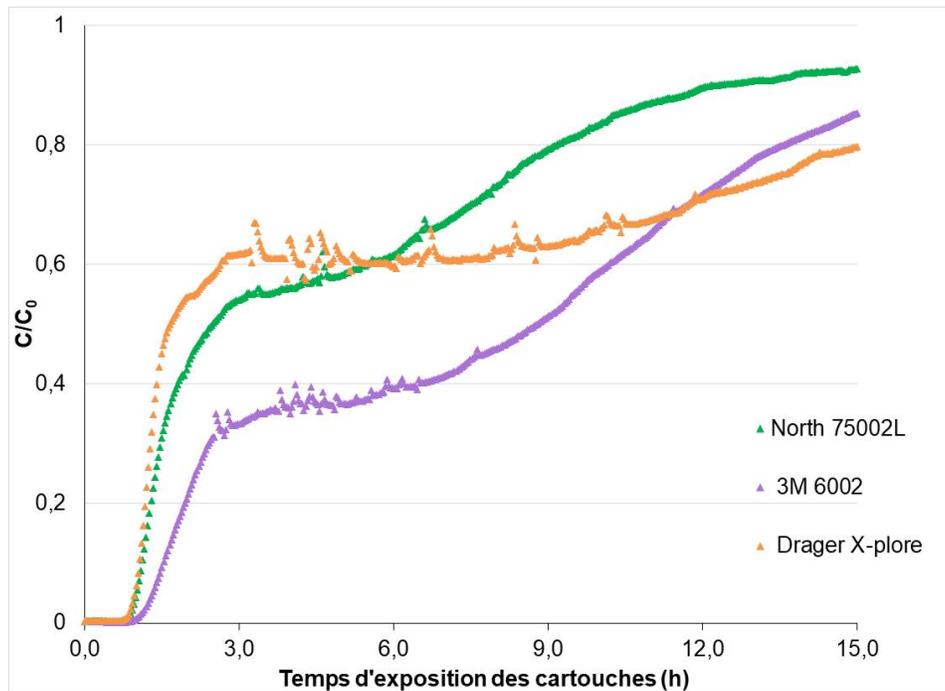


Figure 6. Courbes de claquage du SO₂ pour les 3 autres cartouches retenues (HR=20 %, 500 ppm, Q=32 L/min, T=20-22 C).

À la connaissance des auteurs, ce phénomène n'a pas été mis en évidence dans d'autres travaux de recherche sur les cartouches de protection respiratoire. Il interroge fortement les mécanismes de rétention/réaction à l'œuvre dans ces cartouches. Des phénomènes physiques et/ou chimiques associés à la présence d'eau semblent être à la base de ces observations, qui seront de nouveau discutées dans la sous-section 5.3.4.

Pour la poursuite du projet, trois cartouches ont été choisies parmi les 10 retenues afin d'étudier l'effet des conditions environnementales d'exposition sur leurs performances. Il s'agit des cartouches 3M 6002, North 75002L et SCOTT 742 WA1 qui présentent des profils d'imprégnation différents, et des $t_{cl10\%}$ étant respectivement les plus long, moyen et court.

5.3.2 Reproductibilité des essais de claquage

Afin de s'assurer de la robustesse des données expérimentales, des tests de claquage en conditions de certification ont été répliqués (n=3) pour les trois cartouches choisies. La figure 7 présente les résultats obtenus.

Ces courbes montrent une bonne reproductibilité des résultats, attestant d'une qualité constante dans la chaîne de fabrication industrielle des cartouches et de la fiabilité du banc d'essai conçu. Les coefficients de variation du $t_{cl10\%}$ pour les cartouches 3M 6002, North 75002L et SCOTT 742 WA1 sont respectivement de 2,9 %, 5,5 % et 0,5 %.

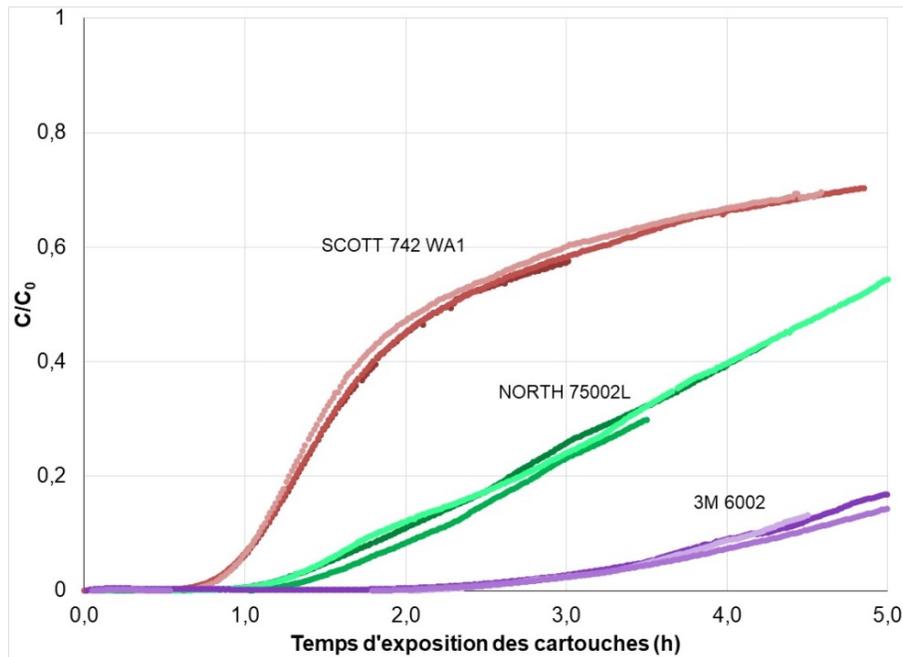


Figure 7. Reproductibilité des tests de claquage (HR=50 %, Q=32 L/min, T=20-22 °C).

5.3.3 Effet de la concentration sur le claquage

Le temps de service d'une cartouche est intimement lié à la concentration en contaminant, quel que soit son mécanisme de piégeage. Les essais présentés dans cette sous-section ont été réalisés dans les conditions de certification, en faisant varier la concentration d'exposition en SO₂, de 200 ppm à 750 ppm (figure 8). Des essais à des concentrations inférieures, de l'ordre de grandeur de celles rencontrées en milieu de travail, auraient permis d'élargir les conclusions en matière de recommandations d'utilisation, mais des contraintes expérimentales les ont rendus impossibles. La génération de débits gazeux très faibles (SO₂ pur, SO₂ dilué) et l'utilisation de fortes dilutions (voir figure 2) ont mené à l'obtention de concentrations instables dans le temps. Pour ces concentrations, la détermination graphique de $t_{cl1\%}$ est donc devenue imprécise, et d'autant plus du fait de la limite de détection de l'analyseur (0,5 ppm).

Alors que pour les vapeurs organiques, il est admis comme règle générale qu'une baisse de la concentration d'un facteur 10 entraîne une augmentation du temps de service d'un facteur 5 (DeCamp, Costantino et Black, 2004), les données à l'origine de la figure 8 montrent qu'une baisse de la concentration d'un facteur 10 entraîne une augmentation du $t_{cl10\%}$ d'un facteur d'environ 15, toutes cartouches confondues. Sur le domaine étudié, les cartouches destinées à protéger des gaz acides sont donc plus sensibles aux variations de concentration.

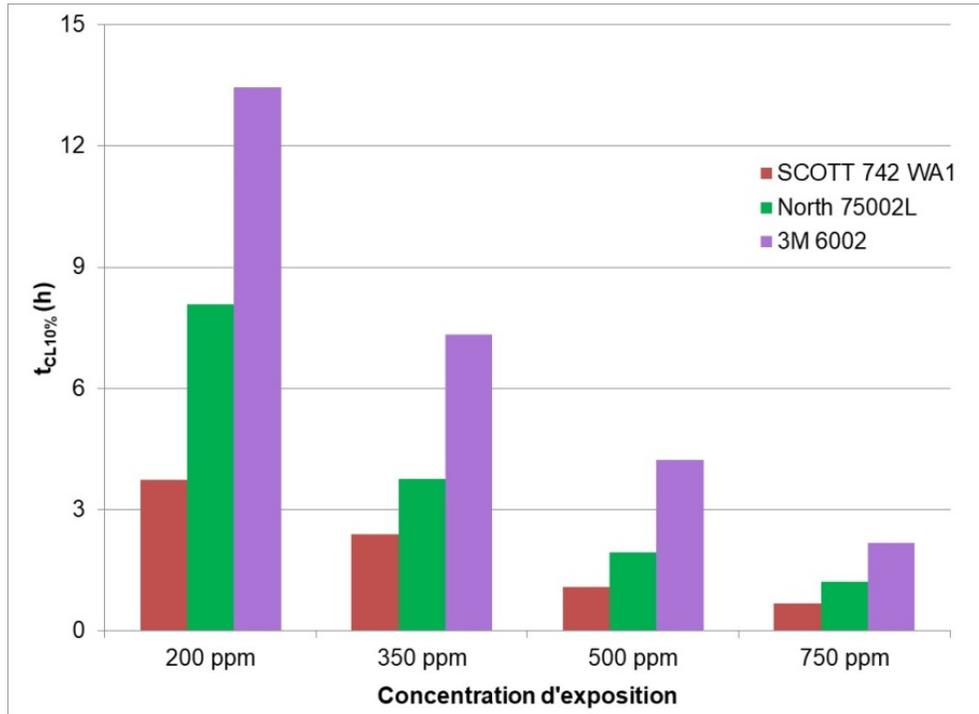


Figure 8. Effet de la concentration sur $t_{cL10\%}$ (HR=50 %, Q=32 L/min, T=20-22 °C).

5.3.4 Effet de l'humidité relative sur le claquage

Afin de caractériser l'effet de l'humidité sur le piégeage du SO_2 dans les cartouches, des essais complémentaires à ceux réalisés sur toutes les cartouches (sous-section 5.3.1) ont été menés avec des concentrations de 500 et 350 ppm (Q=32 L/min, T=20-22 °C), en faisant varier l'humidité relative entre 20 et 80 %. La figure 9 présente les résultats en matière de temps de rétention relatifs au temps de rétention pour une HR de 20%

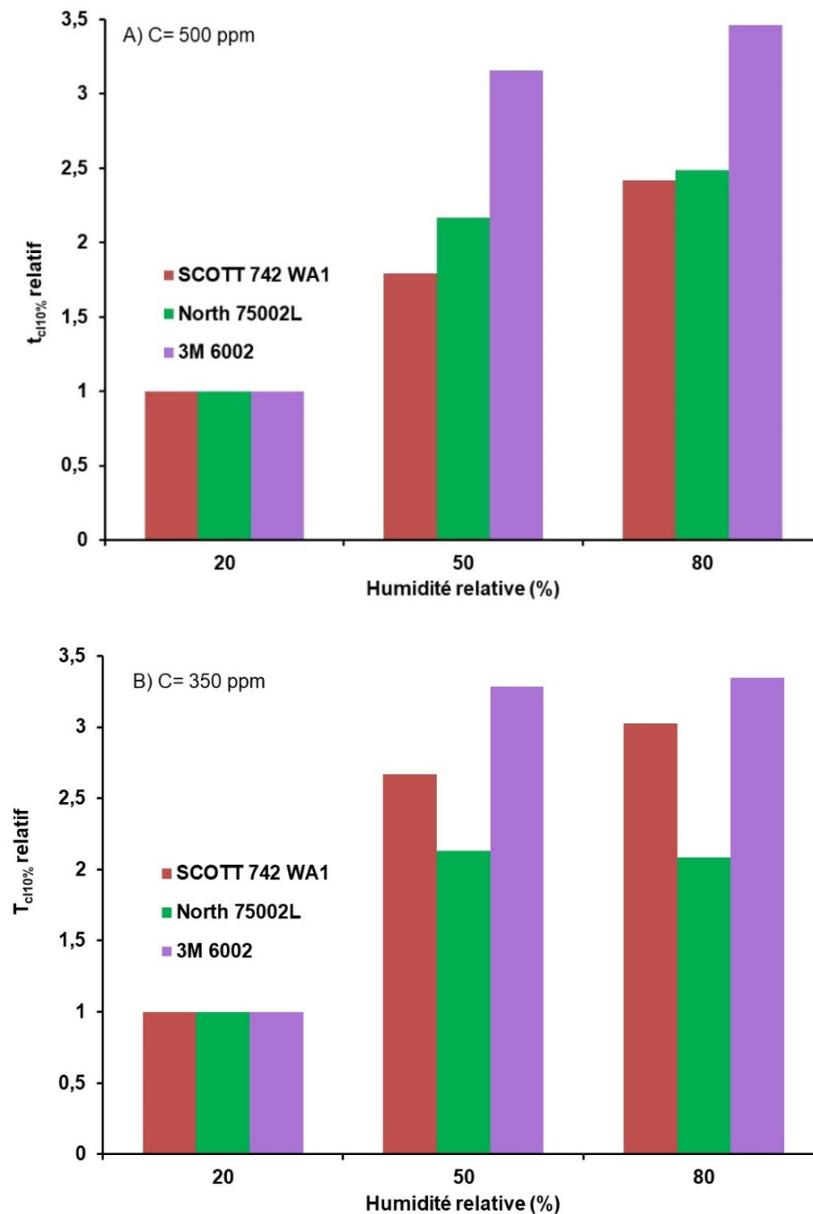


Figure 9. Effet de l'humidité relative sur $t_{cl10\%}$ ($Q=32$ L/min, $T=20-22$ °C).

Ces essais confirment l'effet positif de l'humidité relative sur les temps de service, contrairement aux cartouches contre les vapeurs organiques. L'effet est particulièrement marqué entre 20 et 50 % pour les trois cartouches et les deux concentrations. La hausse des $t_{cl10\%}$ à 500 ppm se situe entre +80 % et +220 %. Les $t_{cl10\%}$ sont compris entre 50 et 75 min à HR=20 % et entre 100 et 260 min à HR=80 %. C'est la cartouche 3M 6002, avec de faibles teneurs en métaux, qui profite le plus de l'augmentation de l'humidité relative. L'examen des courbes de claquage (figure 10) à l'origine de ces données permet de compléter ces observations, ainsi que des courbes présentées à la sous-section 5.3.1.

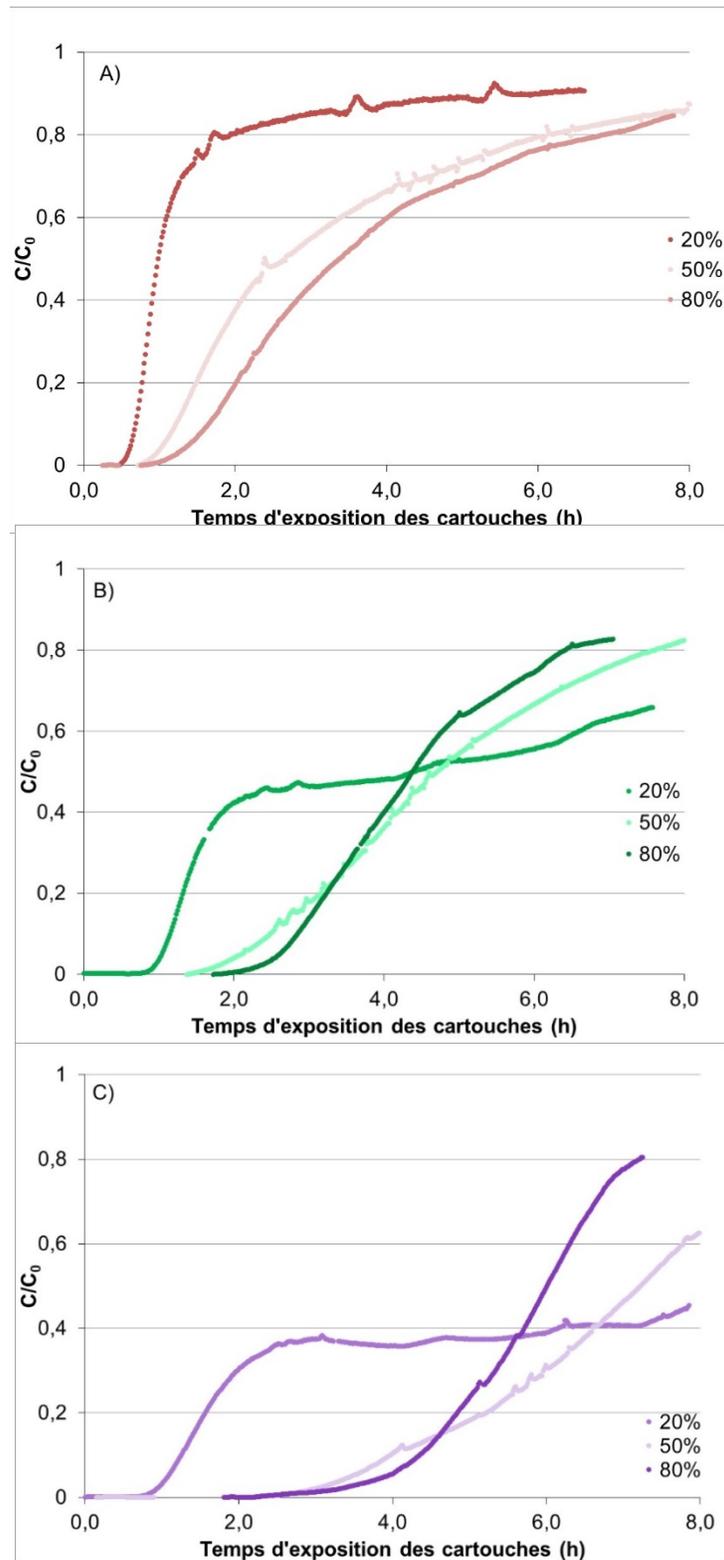


Figure 10. Effet de l'humidité relative sur l'allure des courbes de claquage ($Q=32$ L/min, $T=20-22$ °C).

A) SCOTT 742 WA1; B) North 75002L; C) 3M 6002

Alors que l'augmentation de l'humidité relative observée dans le domaine HR=20-50 % réduit la pente des courbes de claquage pour les trois cartouches, sa hausse dans le domaine 50-80 % crée l'effet inverse pour les cartouches North 75002L et 3M 6002: pour des valeurs de $C/C_0 \geq 0,15-0,2$, les courbes de claquage à HR=80 % présentent des pentes telles qu'elles coupent les courbes de claquage à HR=50 %. Par ailleurs, les paliers observés à $C/C_0 \neq 1$ pour ces deux cartouches sont seulement présents pour HR=20 %.

L'humidité relative affecte donc fortement le comportement et les performances des cartouches sélectionnées. Elle semble globalement agir sur la/les réactions de chimisorption. Les deux types de profils observés (SCOTT 742 WA1 d'un côté, et 3M 6002 et North 75002L de l'autre) suggèrent une implication de l'eau différente dans le mécanisme de piégeage de chacun de ces types des cartouches.

5.3.5 Effet du débit d'air sur le claquage

L'effet du débit d'air sur les $t_{cl10\%}$ a également été étudié à 500 ppm (HR=20 %, T=20-22 °C) avec les trois mêmes cartouches. La figure 11 présente les courbes de claquage obtenues. Les $t_{cl10\%}$ diminuent avec l'augmentation du débit (équivalent à une augmentation de la ventilation respiratoire et du rythme de travail). Pour les trois cartouches, la pente des courbes de claquage augmente également avec le débit. Les courbes de claquage de la cartouche SCOTT 742 WA1 sont conformes aux connaissances admises. Pour les cartouches 3M 6002 et North 75002L, la réalisation des essais à HR=20 % a de plus permis d'évaluer l'effet du débit d'air sur les paliers d'adsorption précédemment identifiés, et d'étudier les phénomènes qu'ils traduisent.

Les paliers observés à 24 L/min sont toujours observés aux plus forts débits, mais à des valeurs de C/C_0 plus élevées. Cela pourrait signifier que la chimisorption du SO₂, dans ces cartouches, à un niveau d'humidité relative défavorable à la réaction chimique du SO₂, est très sensible à la variation du temps de résidence du SO₂ dans la cartouche, et qu'elle ne se fait pas au même taux d'avancement à forts débits. Ce constat pourrait aussi expliquer l'absence de palier pour la cartouche 3M 6002 au plus faible débit. La vitesse de la réaction du SO₂ pourrait devenir un facteur limitant de la cinétique globale de chimisorption, qui influencerait donc les performances attendues d'une cartouche.

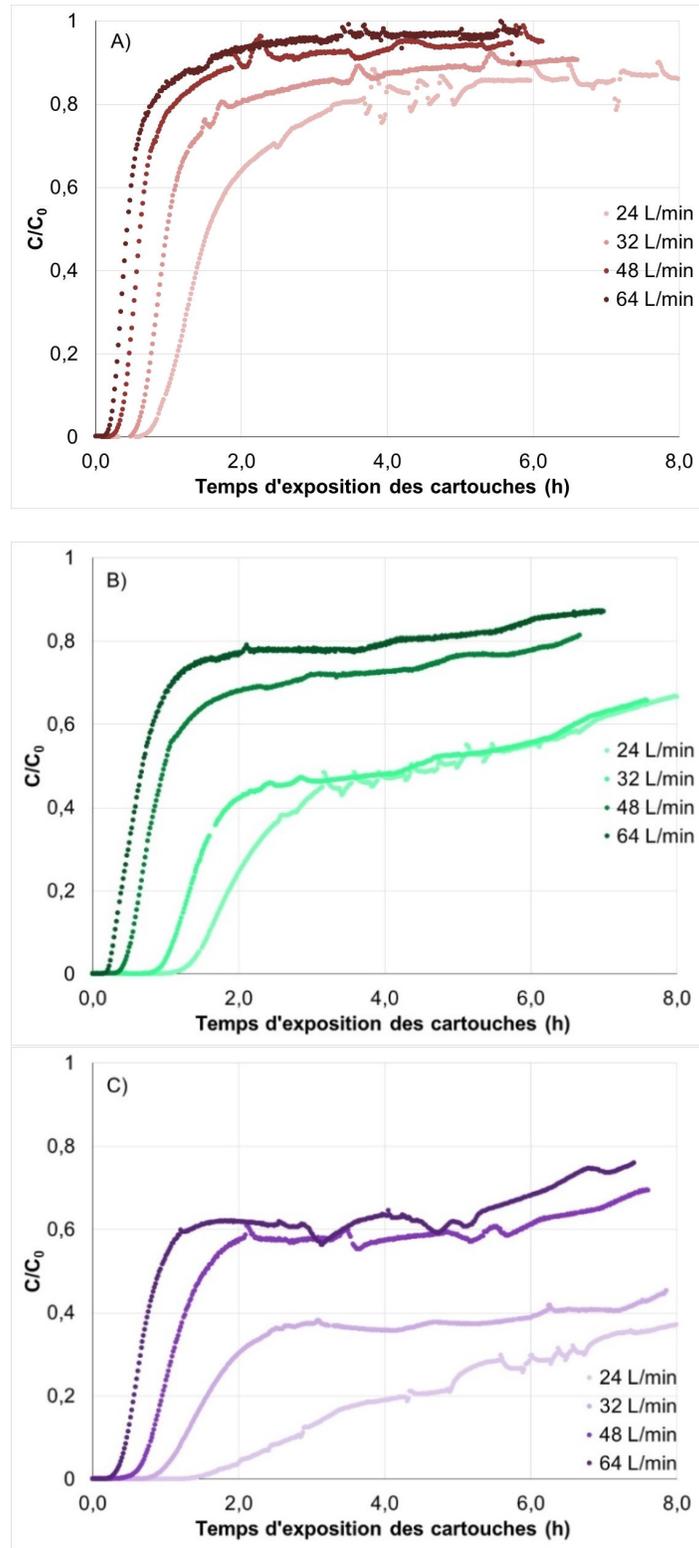


Figure 11. Effet du débit d'air sur l'allure des courbes de claquage du SO_2 (HR=20 %, $T=20-22\text{ }^\circ\text{C}$).
A) SCOTT 742 WA1; B) North 75002L; C) 3M 6002

5.3.6 Bilan

L'effet des variables environnementales sur les performances des cartouches de protection respiratoire contre les gaz acides a pu être évalué. En utilisant le dioxyde de soufre comme gaz témoin, ces cartouches se sont avérées très sensibles aux variations de concentration. Aux concentrations auxquelles elles sont utilisées en milieu de travail, des temps de claquage élevés, supérieurs à un quart de travail sont anticipés.

Le piégeage du SO_2 par les charbons à l'étude s'est montré excessivement sensible à la présence d'eau. Contrairement au cas des vapeurs organiques, pour lesquelles de forts taux d'humidité relative font entrer en compétition eau et vapeur pour l'adsorption (Wood, 2004a), puis limitent le piégeage du fait de la solubilité aqueuse des vapeurs, le cas du SO_2 a mis de l'avant le rôle extrêmement favorable de l'eau.

Il est admis, comme présenté dans la sous-section 2.2.2, que l'eau est un réactif dans la transformation du SO_2 sur le charbon, si celle-ci se produit. Elle interviendrait après l'adsorption, puis l'oxydation du SO_2 par l'oxygène de l'air en SO_3 . En effet, elle hydraterait ce SO_3 pour le convertir en acide sulfurique H_2SO_4 (Gaur et coll., 2007). Pour terminer, l'eau jouerait également le rôle d'éluant pour l' H_2SO_4 formé. Ainsi, lors de cette élution, des sites d'adsorption seraient libérés et le piégeage du SO_2 pourrait se poursuivre. Dans le domaine du traitement de l'air, une colonne remplie de charbon pourrait donc être considérée comme un réacteur, qui convertit le SO_2 en H_2SO_4 à un niveau dépendant de l'avancement de cette succession de réactions. C'est ce que montre la figure 12 pour des fibres de charbon activé imprégnées de métaux de transition ($[\text{SO}_2]=7500$ ppm, $[\text{O}_2]=50\%$, $T=40^\circ\text{C}$).

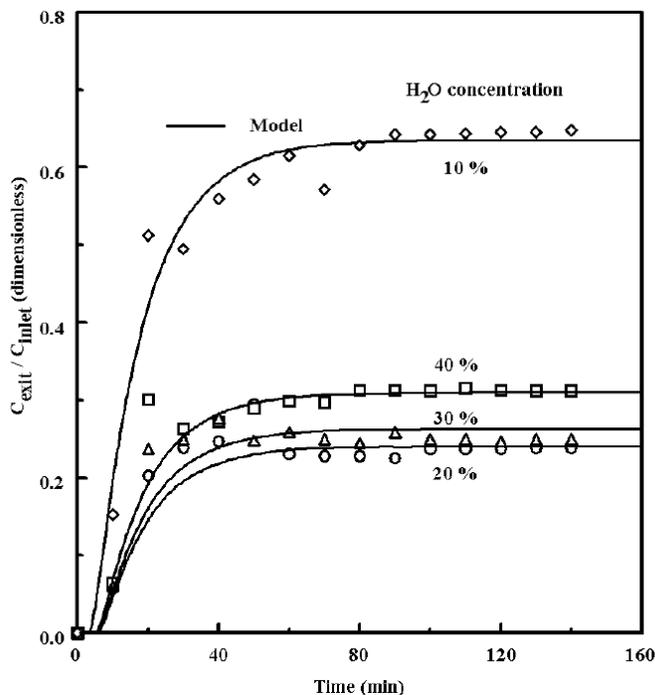


Figure 12. Effet de la concentration en eau sur l'oxydation du SO_2 (adaptée de Gaur et coll., 2007). Reproduit avec permission.

Ainsi, pour obtenir des rendements de conversion élevés et constants, il conviendrait de maximiser le nombre de sites d'adsorption/réaction, la vitesse d'adsorption du SO_2 , la vitesse d'oxydation en SO_3 , la vitesse d'hydratation du SO_3 , puis la vitesse de libération de sites d'adsorption/réaction par élution de H_2SO_4 .

Le cartouche SCOTT 742 WA1 présente de fortes concentrations en métaux (Cu et Zn). Bien que la spéciation de ces métaux ne soit pas connue, cette imprégnation devrait augmenter le nombre de sites d'adsorption/réaction du SO_2 et favoriser, avec l'oxygène en excès, l'oxydation catalytique en SO_3 . Par analogie avec la figure 12, la non-apparition de paliers à $C/C_0 \neq 1$ pour cette cartouche laisse penser que l' H_2SO_4 formé n'est pas éliminé, et le claquage signifie que sa capacité maximale de conversion du SO_2 en H_2SO_4 est atteinte.

La cartouche 3M 6002 ne semble pas imprégnée avec des métaux alors que la cartouche North 75002L en contient, mais à des niveaux bien inférieurs à ceux de la SCOTT 742 WA1. Il serait donc possible de conclure, après un raisonnement analogue à celui mené avec la cartouche SCOTT 742 WA1, que la conversion du SO_2 en SO_3 se fait moins rapidement pour la cartouche 3M 6002. La conversion globale du SO_2 en H_2SO_4 devrait alors être plus lente et mener à des temps de claquage et à des capacités réactionnelles plus faibles que pour la cartouche SCOTT 742 WA1. Or, c'est l'opposé qui se produit. Par ailleurs, un palier d'adsorption à $C/C_0 \neq 1$ est présent pour le faible taux d'humidité testé (figure 10), et ce palier varie selon le débit d'air (figure 11) signifiant que la cartouche possède encore une certaine capacité pour piéger le SO_2 après le claquage.

Les auteurs du présent projet émettent donc l'hypothèse que dans ces deux cartouches, une autre réaction pourrait avoir lieu. Elle serait une réaction de consommation de l'acide sulfurique formé, ce qui pourrait favoriser *in fine* la chimisorption du SO_2 . Cette consommation d' H_2SO_4 , aurait un effet similaire à celui de l'élimination physique (ruissellement et entrainement hors de la colonne) observé dans des colonnes de charbon actif décrites dans la littérature (Mochida et coll., 1997; Kisamori et coll., 1994), mais qui n'est pas pensable pour les cartouches d'APR. L'eau aurait un rôle important (elle pourrait augmenter la probabilité de rencontre entre l' H_2SO_4 et un réactif imprégné) dans cette réaction d'élimination, car les paliers d'adsorption ne sont observés qu'à HR=20 %. Bien que les expériences menées au cours de ce projet aient été limitées par leur durée, la longueur de ces paliers n'est pas infinie; par exemple, une augmentation du rapport C/C_0 est détectée après le palier pour plusieurs cartouches (voir figure 6). Cela serait compatible avec la présence d'un réactif/imprégnant qui, une fois épuisé, laisserait s'accumuler l' H_2SO_4 généré pour atteindre l'état de saturation $C/C_0 = 1$ comme pour la cartouche SCOTT 742 WA1.

La vérification de ces scénarios réactionnels sous-tend, entre autres, une meilleure caractérisation de l'ensemble des imprégnants, des produits de réaction du SO_2 , présents dans la cartouche, dans diverses conditions d'exposition environnementales.

5.4 Examen des données expérimentales sous le prisme du modèle de Wood

Dans cette sous-section, la validité du modèle (équation (4)) pour décrire certaines des données expérimentales collectées (notamment celles de la sous-section 5.3.3) est évaluée. L'existence de paliers dans les courbes de claquage présentées permet cependant déjà de dire que ce modèle ne décrira pas de manière satisfaisante l'intégralité des courbes de claquage. Il peut cependant rester intéressant de l'utiliser pour calculer des temps de service même si seuls

les premiers instants du claquage (jusqu'à 10-20 %) sont bien estimés. Le modèle a également été utilisé pour calculer des capacités réactionnelles W_r pour les cartouches SCOTT 742 WA1, North 75002 L et 3M 6002, ainsi que des taux d'adsorption k_v pour le SO_2 dans certaines conditions expérimentales.

5.4.1 Validité du modèle

Il est possible de réarranger l'équation 4 :

$$t_{cl} = \frac{W_r W}{C_0 Q} - \frac{W_r \rho}{k_v C_0} \ln \left(\frac{C_0 - C}{C} \right) \quad (4)$$

Si on pose $b = \frac{W_r * W}{Q}$ et $a = \frac{W_r * \rho}{k_v}$, on obtient :

$$t_{cl} = \frac{1}{C_0} \left(b - a * \ln \left(\frac{C_0 - C}{C} \right) \right) \quad (6)$$

Avec $a * \ln \left(\frac{C_0 - C}{C} \right) \ll b$ (Verhoeven et Lodewyckx, 2001; Lodewyckx et Verhoeven, 2003), on obtient finalement :

$$t_{cl} \approx \frac{b}{C_0} \quad (7)$$

Ainsi, pour des cartouches obéissant au modèle, les temps de claquage devraient être inversement proportionnels à la concentration. C'est ce qu'illustre la figure 13 (HR=50 %, Q=32 L/min, T=20-22 °C).

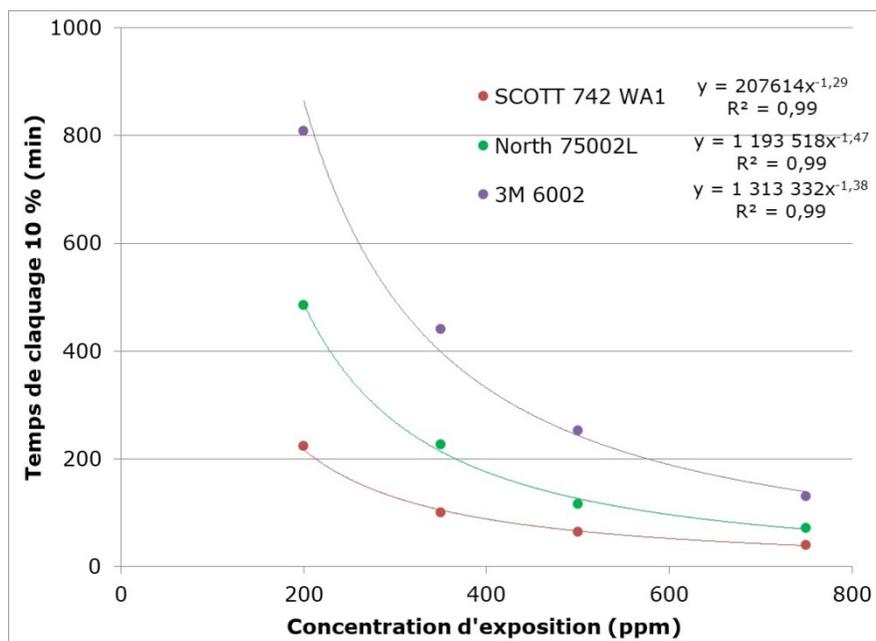


Figure 13. Description des données expérimentales par l'équation de Wheeler-Jonas, en conditions de certification.

Pour les trois cartouches, une bonne corrélation mathématique est observée, confirmant la tendance hyperbolique du modèle. En imposant la fonction inverse aux données expérimentales, les corrélations deviennent $y=153500x^{-1}$ ($r^2=0,9614$) pour la cartouche 3M 6002, $y=87290x^{-1}$ ($r^2=0,9194$) pour la cartouche North 75002L, et $y=40900x^{-1}$ ($r^2=0,9442$) pour la cartouche SCOTT 742 WA1. Les données expérimentales sont donc raisonnablement bien décrites par le modèle et, en ce sens, l'équation (4) apparaît pertinente pour envisager un calcul de temps de claquage. L'humidité relative ayant un grand impact sur la rétention du SO_2 par les cartouches, l'adéquation observée devrait être vérifiée à d'autres taux d'humidité relative avant d'être généralisée. Cependant, elle est en adéquation avec les observations de Verhoeven et Lodewyckx (2001).

5.4.2 Détermination des taux d'adsorption et des capacités réactionnelles

Pour obtenir les taux d'adsorption k_v du SO_2 et les capacités réactionnelles W_r des cartouches, l'équation (4) a de nouveau été réarrangée. Si on pose :

$$x = \ln\left(\frac{c_0 - c}{c}\right), \text{ puis } c = \frac{(W_r * W)}{(C_0 * Q)} \text{ et enfin } d = \frac{(W_r * \rho)}{(k_v * C_0)},$$

une expression linéarisée de l'équation (4) est obtenue :

$$t_{cl} = c - d * x \quad (8)$$

À partir des données d'une courbe de claquage, il est donc possible de tracer $t_{cl} = f\left(\ln\left(\frac{c_0 - c}{c}\right)\right)$, de déterminer la pente puis l'ordonnée à l'origine par régression linéaire, puis d'en déduire des valeurs expérimentales de k_v et de W_r . Ainsi, les données expérimentales de claquage de la sous-section 5.3.3 ont été utilisées sur les intervalles de temps encadrant $t_{cl1\%}$ et $t_{cl10\%}$ et sont présentées dans la figure 14 pour la cartouche North 75002L. Une excellente corrélation entre les deux variables dans l'ensemble des conditions est observée. Les capacités réactionnelles $W_{r1\%}$ et $W_{r10\%}$ sont présentées dans le tableau 5 pour les trois cartouches choisies précédemment (SCOTT 742 WA1, North 75002L et 3M 6002).

Quelle que soit la zone de claquage choisie, les capacités réactionnelles sont cohérentes avec les temps de claquage sur l'ensemble des cartouches. C'est la cartouche 3M 6002 qui présente les valeurs les plus élevées et la cartouche SCOTT 742 WA1 les plus faibles. Contre intuitivement, les valeurs calculées décroissent avec l'augmentation de la concentration en SO_2 . La littérature ne permet toutefois pas d'évaluer la pertinence de ces données ni de proposer une explication claire à la tendance observée. Cela ajoute cependant aux effets déjà observés de l'humidité relative et du débit d'air sur l'efficacité de la chimisorption du SO_2 .

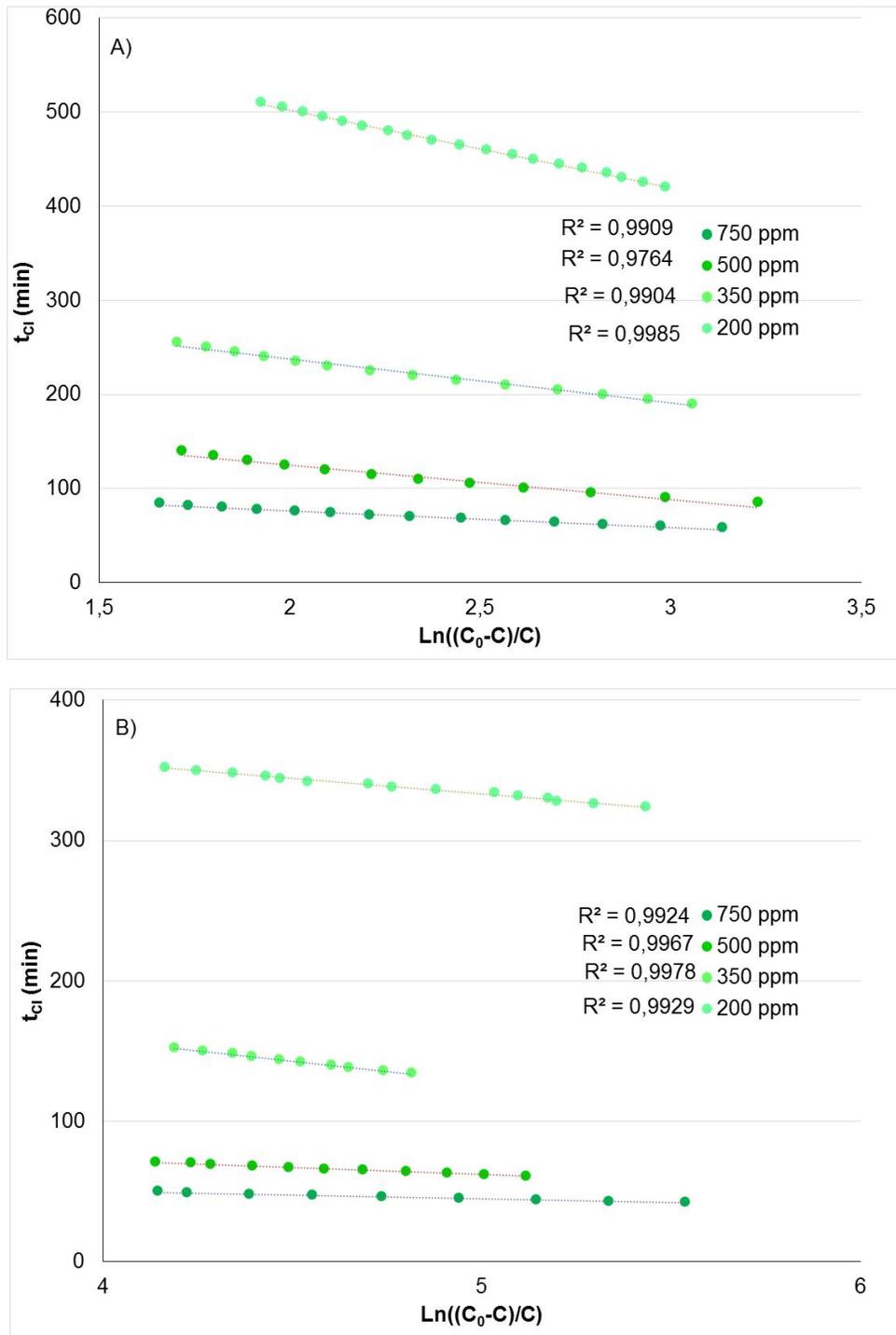
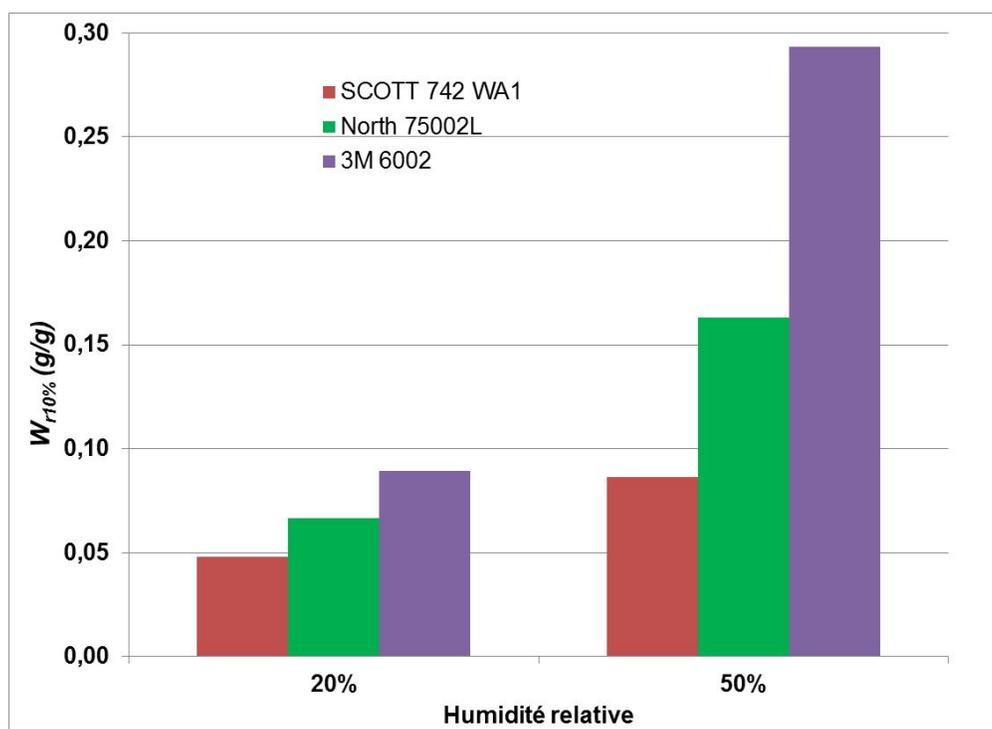


Figure 14. Linéarisation de l'équation de Wheeler-Jonas avec les données de la cartouche North 7502L.

Tableau 5. Synthèse des capacités réactionnelles calculées

		Concentration d'exposition				
		750 ppm	500 ppm	350 ppm	200 ppm	moyenne
SCOTT 742 WA1	$W_{r\ 1\%}(g/g)$	0,058	0,060	0,064	0,085	0,067
	$W_{r\ 10\%}(g/g)$	0,075	0,081	0,094	0,121	0,093
North 75002L	$W_{r\ 1\%}(g/g)$	0,086	0,088	0,151	0,139	0,116
	$W_{r\ 10\%}(g/g)$	0,132	0,157	0,182	0,210	0,170
3M 6002	$W_{r\ 1\%}(g/g)$	0,128	0,202	0,259	0,242	0,208
	$W_{r\ 10\%}(g/g)$	0,248	0,292	0,330	0,317	0,297

À partir des courbes de claquage de la sous-section 5.3.1, il est également possible d'extraire et de comparer les capacités réactionnelles $W_{r\ 10\%}$ à 500 ppm, dans des conditions de 20 et 50 % d'humidité relative pour les trois cartouches testées. La figure 15 présente les résultats obtenus qui confirment les effets positifs de l'eau donc de l'humidité relative dans la chimisorption du SO_2 des cartouches à l'étude.

**Figure 15. Capacités réactionnelles à 20 et à 50 % d'humidité relative.**

Les taux d'adsorption k_v à 1 et à 10 % de claquage ont également pu être extraits à partir des courbes de claquage de la sous-section 5.3.3. Ils figurent au tableau 6, moyennés sur les quatre concentrations d'expérimentation, avec, pour comparaison, des valeurs de k_v calculées à partir de plusieurs expressions empiriques provenant de la littérature.

Tableau 6. Comparaison des taux d'adsorption expérimentaux avec ceux calculés dans la littérature

	Expérimentation		Wood et Stampfer (1993)		Wood et Lodewyckx (2003)		Wu et coll. (2005)	Lodewyckx et Vansant (2000)
	1 %	10 %	1 %	10 %	1 %	10 %		
SCOTT 742 WA1	5046±526	2877±273	1468	1141	3383±305	3977±432	2455	6306
North 75002L	4280±1312	2141±313	1879	1461	4505±668	5477±544	2505	6397
3M 6002	3833±725	1910±375	1401	1089	4571±682	5500±342	1939	4857

Notons une forte différence entre les valeurs de k_v expérimentaux pour les deux taux de claquage, ce qui est lié mathématiquement aux différentes valeurs de capacités réactionnelles (cf. équations de la sous-section 5.4.2). Cette différence n'est pas aussi flagrante entre les valeurs calculées selon l'expression de k_v proposée par Wood et Stampfer (1993) ou Wood et Lodewyckx (éq. (5), 2003). Par ailleurs, aucune des équations proposées par ces auteurs ne permet d'évaluer correctement le taux d'adsorption, pas plus que celle de Lodewyckx et Vansant (2000). Ces expressions empiriques ont été bâties à partir d'expérimentations sur des vapeurs organiques dans l'extrême majorité des expérimentations, et dans un cas à partir de temps de claquage à « 0,1 % ». Par ailleurs, les valeurs expérimentales obtenues avec l'approche choisie sont sujettes à une forte incertitude (Lodewyckx et coll., 2004). Les valeurs de k_v obtenues avec l'expression de Wu et coll. (2005) sont celles qui apparaissent les plus proches des valeurs expérimentales, à 10 % de claquage, bien que cette expression ait été établie à partir de courbes de claquage de vapeurs organiques. L'expression de Wood et Lodewyckx (2003) à 1 % de claquage semble pertinente pour les cartouches 3M 6002 et North 75002L.

Finalement, même si des différences apparaissent entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées selon les expressions mathématiques de la littérature, il convient de rappeler que, selon Wood et Stampfer (1993), l'erreur sur k_v , bien que dommageable pour le calcul de temps de claquage, reste secondaire, car la contribution du premier terme de l'équation de W-J est plus importante que celle du second terme, ou apparait k_v . Cela ne devrait cependant pas freiner les efforts pour adapter ou élaborer de nouvelles expressions empiriques, au besoin, pour les gaz réactifs. Les données de la sous-section 5.3.1 ont également permis de vérifier l'effet de l'humidité relative sur le taux d'adsorption. La figure 16 ne le montre pas clairement pour 1 % de claquage, mais les k_v du SO₂ pour 10 % de claquage à HR=20 %, pour les cartouches SCOTT 742 WA1 6602 et North 75002L, montrent des valeurs plus élevées qu'à HR=50 %. La cartouche 3M 6002 semble cependant être moins sensible à l'humidité relative que les deux autres cartouches testées.

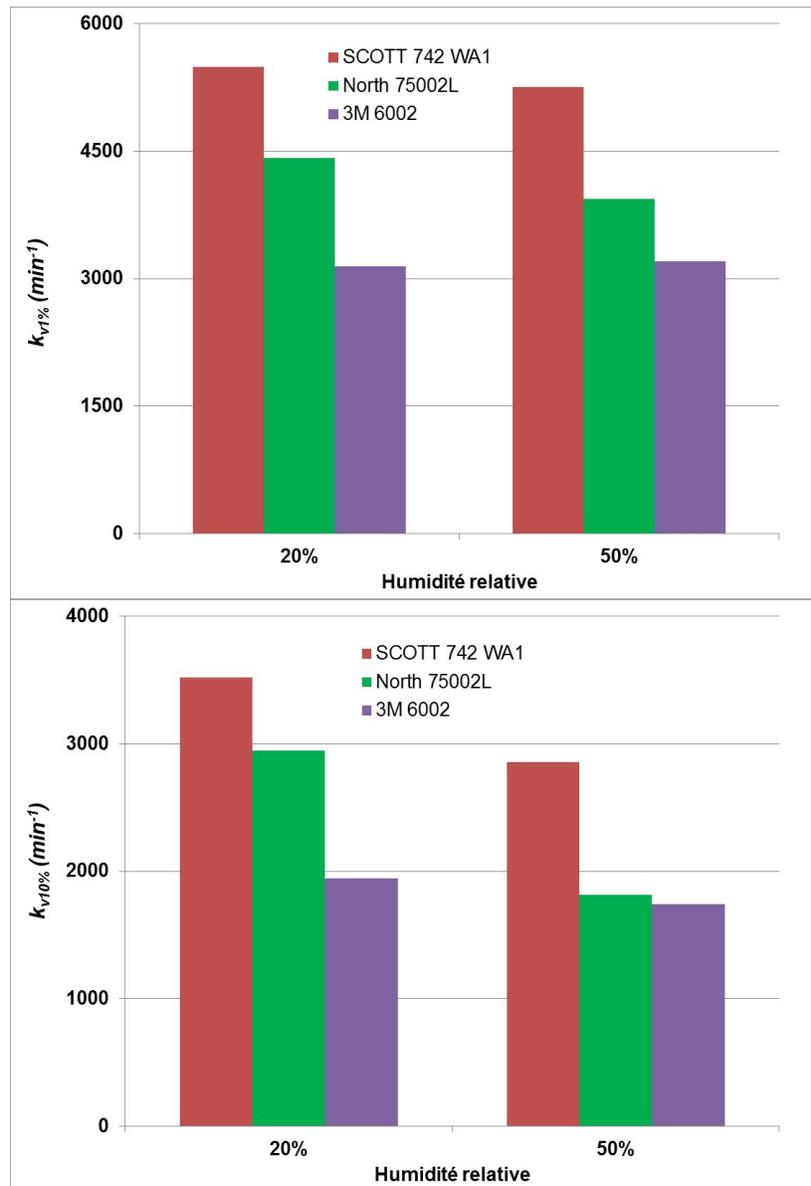


Figure 16. Taux d'adsorption pour 1 % (haut) et 10 % (bas) de claquage à 20 et à 50 % d'humidité relative pour les trois cartouches testées.

5.4.3 Bilan

L'utilisation des équations de la figure 13 pour évaluer le temps de service des trois cartouches à 20 ppm en SO₂ (HR=50 % et Q=32 L/min) amène des valeurs comprises entre 72 et 350 h. À 80 ppm, où il serait toujours possible d'utiliser les APR à cartouche à pression négative, $t_{cl10\%}$ vaudrait entre 12 et 52 h. La concentration en SO₂ serait cependant trop élevée à l'intérieur de la pièce faciale (80/10=8 ppm > VEMP). Pour sa part, le $t_{cl1\%}$, (SO₂=0,8 ppm < VEMP) prendrait des valeurs comprises entre 6,5 et 43 h. Dans des conditions d'utilisation moins favorables (humidité relative inférieure à 50 %), il faut s'attendre à des temps de claquage moins élevés, inférieurs à un quart de travail (8 h) pour les concentrations les plus élevées. Un modèle serait

donc très pertinent pour l'utilisation sécuritaire de ces cartouches, ainsi que des données montrant que l'utilisation intermittente, après stockage, des cartouches est envisageable.

L'existence même d'un modèle, susceptible d'évaluer les temps de service des cartouches de protection respiratoire, suppose une bonne connaissance des mécanismes de piégeage des contaminants. C'est ainsi qu'au-delà de l'adsorption d'une vapeur organique, des modèles simples peuvent prendre en compte l'effet de mélange, ou la présence d'humidité sur le calcul de temps de service (Wood, 2004a; Wood et Snyder, 2007) pour ces cartouches. L'exploration des données expérimentales a permis de montrer que le piégeage du SO₂ sur les cartouches de protection respiratoire contre les gaz acides investiguées répond globalement aux préceptes du modèle de Wood, au moins dans la partie initiale des courbes de claquage, malgré une succession potentielle de réactions pouvant avoir lieu dans la cartouche. Cependant, la variation des paramètres clés du modèle (k_v et W_r) devra être mieux comprise avant de fournir une équation prête à l'emploi pour le calcul de temps de claquage. En l'état actuel des choses, le choix de l'expression de Wu et coll. (2005) pourrait permettre d'estimer k_v mais il conviendrait malgré tout d'acquiescer d'autres données expérimentales de claquage, dans diverses conditions, pour évaluer sa robustesse.

Bien qu'insuffisante, la connaissance actuelle du/des mécanismes de piégeage du SO₂ ajoutée aux données expérimentales permet cependant d'avancer qu'il sera difficile d'avoir un modèle unique pour le SO₂ sur le type de cartouche sous investigation. En effet, outre l'adsorption, passage obligé de la chimisorption, chacune des réactions pouvant avoir lieu dans la cartouche et nécessitant des imprégnants et le SO₂ est caractérisée par ses constantes cinétiques et thermodynamiques propres. Chacun des charbons, ou groupes de charbons, pourrait donc avoir, en plus de ses caractéristiques physiques spécifiques, une réactivité particulière avec le SO₂. La caractérisation fine des imprégnants (nature, quantité, taille...) des charbons, déjà mentionnée dans la sous-section 5.3.6 est donc absolument nécessaire pour la maîtrise du paramètre W_r . Il est toujours possible de fixer une valeur conservatrice unique pour ce paramètre et donc de permettre un précalcul du temps de service. (Prasad, Mahato, Yadav et Singh, 2007; Lodewyckx et Verhoeven, 2003). Il faut malgré tout réaliser quelques expérimentations pour l'évaluer.

5.5 Stockage et réutilisation des cartouches contre les gaz acides

La figure 17 présente les résultats des essais d'usages intermittents et de stockage des cartouches (l'Annexe A contient les courbes de claquage obtenues lors de ces essais). Le temps de service du SO₂ sur les trois cartouches n'est pas affecté par les périodes de stockage entre les utilisations. Cela signifie que, dans les conditions d'essais choisies, le SO₂ est piégé de manière irréversible dans les cartouches. L'examen des courbes de claquage (figure 18) correspondantes montre que la concentration en SO₂ à la sortie des cartouches, à la reprise d'utilisation, peut être inférieure à celle mesurée à la fin de l'utilisation précédente. Cela pourrait indiquer que le processus de chimisorption continue pendant le stockage, avec une consommation du SO₂ piégé dans la cartouche, comme soulignée par Zhang, Wanko et Ulrich (2007). Ces résultats diffèrent des observations souvent rapportées pour les vapeurs organiques, pour lesquelles la notion de « claquage immédiat après réutilisation » (*immediate breakthrough upon reuse*, IBUR) a été développée (Wood et Snyder, 2011).

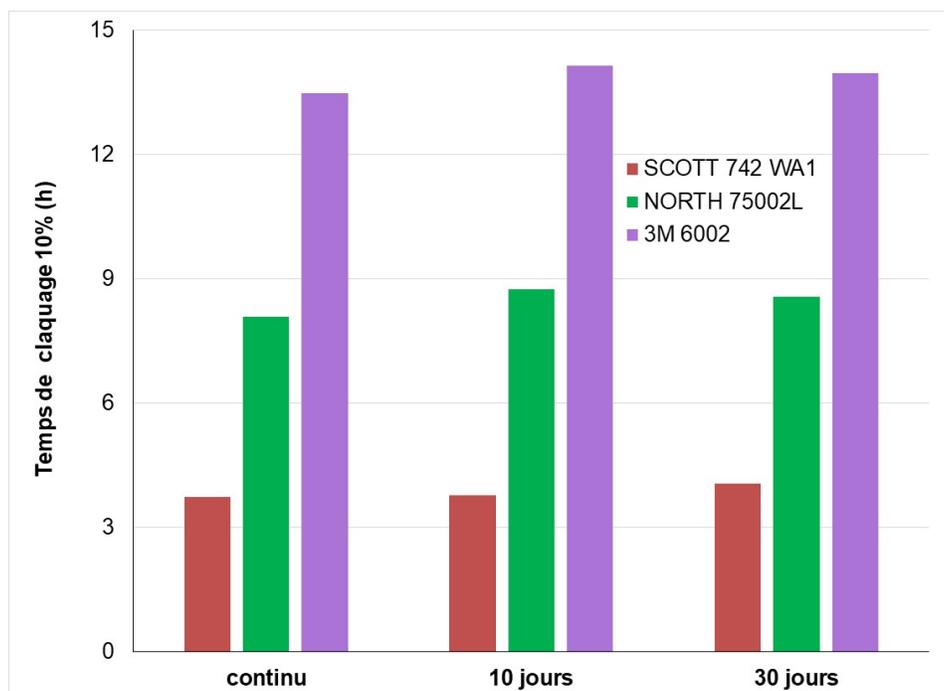


Figure 17. Comparaison des temps de claquage du SO_2 sans stockage (continu) ou avec stockage de 10 ou 30 jours entre chaque réutilisation.

6. CONCLUSION

L'objectif principal de ce projet était d'évaluer les performances des cartouches de protection respiratoire contre les gaz acides. En utilisant le dioxyde de soufre comme gaz témoin, le banc d'essai conçu a permis de caractériser l'effet de variables environnementales sur ces performances.

La recension des cartouches approuvées par le NIOSH contre les gaz acides a illustré le large choix possible dans la stratégie de protection respiratoire à adopter. Devant le manque de caractérisation de performances publiées dans la littérature, le projet s'est concentré sur les cartouches offrant uniquement une protection contre les gaz acides. Dans un premier temps, 10 cartouches ont été sélectionnées.

La caractérisation des charbons a mis de l'avant des profils d'imprégnation différents. Le contenu en métal déterminé, bien que restant qualitatif, peut varier dans un facteur de 1 à 1000 entre les cartouches. Parmi les métaux recherchés, le cuivre et le zinc sont les plus concentrés. L'aluminium et le titane participent également au profilage des charbons. Certaines cartouches ne montrent pas de teneurs métalliques distinctives. Dans la mesure où le piégeage du SO₂ se fait par chimisorption, les résultats suggèrent que les manufacturiers optimisent de manière différente le comportement de leurs cartouches.

Le criblage initial des 10 cartouches à l'étude montre que l'ensemble des cartouches atteint les prérequis du NIOSH, mais les temps de claquage observés s'étirent sur un domaine étendu. Sans imprégnation métallique, les temps de claquage mesurés pour le SO₂ semblent plus élevés. Les courbes de claquage du SO₂ sur ces cartouches montrent l'apparition d'un palier de concentration après un premier claquage à $C/C_0 \neq 1$, avant que le claquage se poursuive.

Les essais plus poussés menés sur trois cartouches ont montré une forte sensibilité à la concentration en SO₂. Les « règles du pouce » évaluant la variation du temps de service en fonction de la variation de concentration pour les vapeurs organiques ne sont pas valables pour les cartouches à l'essai et le SO₂.

L'effet global de l'humidité relative sur les temps de claquage est positif. L'humidité relative modifie fortement le piégeage du SO₂ sur certaines cartouches. La caractérisation exacte des phénomènes ayant lieu dans les cartouches ne faisait pas l'objet de ce projet, mais les profils des courbes de claquage montrent que ces phénomènes sont différents selon les cartouches. Des hypothèses ont été avancées en tenant compte de la littérature et des données collectées. Elles restent à préciser et à valider. Les expérimentations menées à des débits d'air différents confirment que les réactions associées à la présence d'eau peuvent devenir déterminantes dans la cinétique de la réaction globale de chimisorption du SO₂.

La validité de l'équation de W-J pour décrire les données expérimentales de claquage n'est pas évidente : à faibles taux d'humidité relative, des courbes de claquage présentent des paliers. L'équation de W-J n'est cependant pas disqualifiée pour autant s'il s'agit de l'utiliser pour décrire les courbes de claquage pour de faibles valeurs de C/C_0 . Bien que très sensibles à la concentration en SO₂, les trois cartouches montrent une dépendance du temps de claquage à la concentration en SO₂ conforme aux faits déjà observés pour des vapeurs organiques. Les

taux d'adsorption k_v , calculés à partir des données expérimentales sont de l'ordre de grandeur de ceux calculés à partir d'équations empiriques de la littérature. L'accord n'est cependant pas parfait et une masse de données plus importante serait requise pour statuer sur la pertinence d'utiliser l'une ou l'autre de ces équations pour le calcul des taux d'adsorption du SO_2 .

La variation inattendue des capacités réactionnelles W_r , avec les concentrations de SO_2 mérite une attention approfondie, et limite actuellement l'utilisation de l'équation de W-J pour calculer des temps de service. Les expérimentations menées, en nombre et en design, ne permettent pas de proposer d'alternatives fiables autres que celle de l'expérimentation de claquage pour évaluer la capacité d'adsorption.

Les temps de claquage observés et leur dépendance à la concentration, ainsi que les données sur l'utilisation intermittente permettent d'émettre l'hypothèse que ces cartouches, dans des conditions normales, peuvent être utilisées pendant au moins l'équivalent de la durée d'un quart de travail, de manière continue ou discontinue.

Ainsi, le projet mené a atteint ses objectifs. Les résultats de cette étude sont probablement les seuls publiés au sujet des cartouches de protection respiratoire contre les gaz acides et le SO_2 en particulier. Bien qu'ils soient limités en quantité, ces résultats ont cependant mis en évidence certaines particularités de ces cartouches, qui ont été associées de manière générale à la chimisorption.

Tant pour des raisons pratiques que plus fondamentales, une meilleure caractérisation du fonctionnement de ces cartouches est souhaitable. La connaissance du mécanisme réactionnel à l'œuvre sur le plan de la chimisorption du SO_2 est essentielle pour, *in fine*, prédire le comportement de ces cartouches. Il s'agirait, dans un premier temps, de caractériser de manière exhaustive les imprégnants dans leur totalité : espèces, quantités, distributions dans le charbon. Ces essais supplémentaires devraient également prévoir une identification de l'ensemble des composés sortant de la cartouche (sans se limiter au SO_2), ainsi qu'une identification de l'ensemble des produits présents dans le charbon à différents moments et endroits. Cela pourrait révéler, ou confirmer l'existence de composés intermédiaires dans le chemin réactionnel. C'est donc un gros effort de caractérisation chimique qui doit être fourni.

Les rôles de l'eau et de l'oxygène dans le piégeage du SO_2 devraient également être approfondis, pour mieux prévoir leur impact sur les temps de claquage et les paramètres clés de l'équation de W-J, k_v et W_r . Des expérimentations à des niveaux d'humidité relative et d'oxygène variables dans les atmosphères étalons générées avec le banc d'essai, de même qu'une variation de la teneur en eau des cartouches pourraient étoffer l'importance relative de ces rôles.

Les expérimentations requises sont longues et fastidieuses quand des cartouches réelles sont utilisées. Il apparaît donc souhaitable de travailler, dans un premier temps, plus sur les charbons que sur les cartouches réelles. L'utilisation et l'amélioration des « mini-cartouches », proposées dans des travaux antérieurs réalisés à l'IRSST, semblent donc pertinentes.

Dans l'hypothèse selon laquelle la conduite de telles expérimentations permettrait d'obtenir suffisamment d'informations pour permettre l'établissement d'un modèle (un par type de cartouche/charbon), le point d'intérêt subséquent pourrait être d'évaluer l'effet des mélanges de gaz acides sur le piégeage du SO_2 . L'adsorption physique étant un phénomène compétitif qui

représente une étape dans le processus global de chimisorption, on peut supposer que des effets de mélange sont susceptibles de se produire. Il n'est pas non plus impossible que les réactions chimiques impliquées dans la chimisorption des gaz acides sollicitent les mêmes imprégnants du charbon. Les mélanges de gaz acides devront cependant être représentatifs de situations pouvant se présenter en milieu de travail.

BIBLIOGRAPHIE

- Abramson, M. J., Benke, J. P., Cui, J., Klerk, D., Monaco, N. H., Dennekamp, A. D., . . . Sim, M. R. (2010). Is potroom asthma due more to sulphur dioxide than fluoride?: An inception cohort study in the Australian aluminium industry. *Occupational and Environmental Medicine*, 67(10), 679-685. doi: 10.1136/oem.2009.046458
- Andersson, E., Knutsson, A., Hagberg, S., Nilsson, T., Karlsson, B., Alfredsson L et Torén K. (2006). Incidence of asthma among workers exposed to sulphur dioxide and other irritant gases. *European Respiratory Journal*, 27(4), 720-725. doi: 10.1183/09031936.06.00034305
- Anurov, S. A. (1996). Physicochemical aspects of the adsorption of sulfur dioxide by carbon adsorbents. *Russian Chemical Reviews*, 65(8), 663-676. doi: 10.1070/RC1996v065n08A BEH000221
- Arcibar-Orozco, J. A., Rangel-Mendez, J. R. et Bandosz, T. J. (2013). Reactive adsorption of SO₂ on activated carbons with deposited iron nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 246, 300-309. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.12.001
- Association canadienne de normalisation. (1993). *Choix, entretien et utilisation des respirateurs*. Norme CSA Z94.4. Toronto, ON: CSA.
- Association canadienne de normalisation. (2011). *Choix, entretien et utilisation des respirateurs*. Norme CSA Z94.4. Toronto, ON: CSA.
- ASTM International. (2009). *Standard test method for apparent density of activated carbon*. Norme ASTM D2854. West Conshohocken, PA: ASTM. doi: 10.1520/D2854-09R14
- Bagreev, A., Bashkova, S. et Bandosz, T. J. (2002). Adsorption of SO₂ on activated carbons: The effect of nitrogen functionality and pore sizes. *Langmuir*, 18(4), 1257-1264. doi: 10.1021/la011320e
- Carabineiro, S. A. C., Ramosa, A. M., Vital, J., Loureiro, J. M., Órfão, J. J. M. et Fonseca, I. M. (2003). Adsorption of SO₂ using vanadium and vanadium-copper supported on activated carbon. *Catalysis Today*, 78(1-4), 203-210. doi: 10.1016/S0920-5861(02)00335-8
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. (2014). *Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon*. Québec, QC: Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec.
- Chatterjee, S. G. et Tien, C. (1989). Adsorption with chemical reaction in a single modified-carbon pellet. *Chemical Engineering Science*, 44(10), 2283-2294. doi: 10.1016/0009-2509(89)85162-0
- Checky, M., Frankel, K., Goddard, D., Johnson, E., Thomas, J. C., Zelinsky, M. et Javner, C. (2016). Evaluation of a passive optical based end of service life indicator (ESLI) for organic vapor respirator cartridges. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 13(2), 112-120. doi: 10.1080/15459624.2015.1091956
- Code de sécurité pour les travaux de construction*, RLRQ, c. S-2.1., r. 4.
- Davini, P. (1990). Adsorption and desorption of SO₂ on active carbon: The effect of surface basic groups. *Carbon*, 28(4), 565-571. doi: 10.1016/0008-6223(90)90054-3
- Davini, P. (2001). The effect of certain metallic derivatives on the adsorption of sulphur dioxide on active carbon. *Carbon*, 39(3), 419-424. doi: 10.1016/S0008-6223(00)00134-2
- DeCamp, D. S., Costantino, J. et Black, J. E. (2004). Estimating Organic Vapor Cartridge Service Life. (Rapport n° IOH-RS-BR-SR-2005-0005). Brooks City, TX: AFIOH. Tiré de <https://apps.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/a439710.pdf>

- Dubinin, M. M. (1989). Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures. *Carbon*, 27(3), 457-467. doi: 10.1016/0008-6223(89)90078-X
- Falcy, M. et Malard, S. (2005). Comparaison des seuils olfactifs de substances chimiques avec des indicateurs de sécurité utilisés en milieu professionnel. *Hygiène et sécurité du travail*, 198, 10.
- Favas G. (2005). *End of service life indicator (ESLI) for respirator cartridges: Part I: Literature review*. Victoria, Australie: DSTO.
- Fortier, H., Zelenietz, C., Dahn, T. R., Westreich, P., Stevens, D. A. et Dahn, J. R. (2007). SO₂ adsorption capacity of K₂CO₃-impregnated activated carbon as a function of K₂CO₃ content loaded by soaking and incipient wetness. *Applied Surface Science*, 253(6), 3201-3207. doi: 10.1016/j.apsusc.2006.07.005
- Galland, B., Demay, T., Henrard, J. et Martin, P. (2010). Efficacité des capteurs de saturation de cartouche de masques épurants pour les vapeurs de solvants organiques. *Hygiène et sécurité du travail*, 221, 17.
- Gao, X., Liu, S., Zhang, Y., Luo, Z. et Cen, K. (2011). Physicochemical properties of metal-doped activated carbons and relationship with their performance in the removal of SO₂ and NO. *Journal of Hazardous Materials*, 188(1-3), 58-66. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.01.065
- Gaur, V., Asthana, R. et Verma, N. (2006). Removal of SO₂ by activated carbon fibers in the presence of O₂ and H₂O. *Carbon*, 44(1), 46-60. doi: 10.1016/j.carbon.2005.07.012
- Gaur, V., Sharma, A. et Verma, N. (2007). Removal of SO₂ by activated carbon fibre impregnated with transition metals. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 85(2), 188-198. doi: 10.1002/cjce.5450850207
- Graceffo, L. A., Chatterjee, S. G., Moon, H. et Tien, C. (1989). A model for the retention of toxic gases by impregnated carbon. *Carbon*, 27(3), 441-456. doi: 10.1016/0008-6223(89)90077-8
- Greenawald, L. A., Boss, G. R., Reeder, A. et Bell, S. (2016). Development of a hydrogen sulfide end-of-service-life indicator for respirator cartridges using cobinamide. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 230, 658-666. doi: 10.1016/j.snb.2016.02.129
- Greenawald, L. A., Boss, G. R., Snyder, J. L., Reeder, A. et Bell, S. (2017). Development of an inexpensive RGB color sensor for the detection of hydrogen cyanide gas. *ACS Sensors*, 2(10), 1458-1466. doi: 10.1021/acssensors.7b00396
- Guo, J. et Lua, A. C. (2002). Microporous activated carbons prepared from palm shell by thermal activation and their application to sulfur dioxide adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 251(2), 242-247. doi: 10.1006/jcis.2002.8412
- Haddam, N., Samira, S., Dumont, X., Taleb, A., Haufroid, V., Lison, D. et Bernard, A. (2009). Lung epithelium injury biomarkers in workers exposed to sulphur dioxide in a non-ferrous smelter. *Biomarkers*, 14(5), 292-298. doi: 10.1080/13547500902989088
- Henning, K. D. et Schäfer, S. (1993). Impregnated activated carbon for environmental protection. *Gas Separation and Purification*, 7(4), 235-240. doi: 10.1016/0950-4214(93)80023-P
- INRS. (2006). *Dioxyde de soufre : fiche toxicologique 41*. Paris, France: INRS. Tiré de http://www.inrs.fr/publications/bdd/fichetox/fiche.html?refINRS=FICHETOX_41
- INSPQ. (2003). *Définition nosologique d'une maladie à déclaration obligatoire ou d'une intoxication et d'une exposition significative : l'atteinte broncho-pulmonaire aiguë due aux substances chimiques aéroportées aux propriétés irritantes*. Québec, QC: INSPQ. Tiré de https://www.inspq.qc.ca/pdf/publications/235-DefiitionMADO_AtteinteBronchoPulmo.pdf

- IRSST. (2019). *Manuel d'utilisation de l'outil de sélection des appareils de protection respiratoire de NIOSH* (Rapport n° DT-984). Montréal, QC : IRSST.
- IUPAC. (2014). *Compendium of chemical terminology: Adsorption*. Zurich, Suisse: IUPAC. doi:10.1351/goldbook.A00155
- IUPAC. (2014). *Compendium of chemical terminology: Chemisorption*. Zurich, Suisse: IUPAC. doi:10.1351/goldbook.C01048
- Jonas, L. A. et Rehrmann, J. A. (1973). Predictive equations in gas adsorption kinetics. *Carbon*, 11(1), 59-64. doi: 10.1016/0008-6223(73)90008-0
- Jonas, L. A. et Rehrmann, J. A. (1974). The rate of gas adsorption by activated carbon. *Carbon*, 12(2), 95-101. doi: 10.1016/0008-6223(74)90017-7
- Kisamori, S., Kuroda, K., Kawano, S., Mochida, I., Matsumura, Y. et Yoshikawa, M. (1994). Oxidative removal of SO₂ and recovery of H₂SO₄ over poly(acrylonitrile)-based active carbon fiber. *Energy Fuels*, 8(6), 1337-1340. doi: 10.1021/ef00048a023
- Lara, J., Vennes, M. (2003). *Guide pratique de protection respiratoire* (2^e éd). Tiré de https://www.cnesst.gouv.qc.ca/Publications/200/Documents/DC200_1635web.pdf
- Lee, Y. W., Park, J. W., Choung, J. H. et Choi, D. K. (2002). Adsorption characteristics of SO₂ on activated carbon prepared from coconut shell with potassium hydroxide activation. *Environmental Science and Technology*, 36(5), 1086-1092. doi: 10.1021/es010916l
- Likens, G. E., Wright, R. F., Galloway, J. N. et Butler, T. J. (1979). Acid rain. *Scientific American*, 241(4), 43-51.
- Lizzio, A. A. et DeBarr, J. A. (1996). Effect of surface area and chemisorbed oxygen on the SO₂ adsorption capacity of activated char. *Fuel*, 75(13), 1515-1522. doi: 10.1016/0016-2361(96)00127-5
- Lizzio, A. A. et DeBarr, J. A. (1997). Mechanism of SO₂ removal by carbon. *Energy & Fuels* 11(2), 284-291. doi: 10.1021/ef960197+
- Lodewyckx, P. et Vansant, E. F. (2000). Estimating the overall mass transfer coefficient k_v of the Wheeler-Jonas equation: A new and simple model. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 61(4), 501-505. doi: 10.1080/15298660008984561
- Lodewyckx, P. et Verhoeven, L. (2003). Using the modified Wheeler–Jonas equation to describe the adsorption of inorganic molecules: Chlorine. *Carbon*, 41(6), 1215-1219. doi: 10.1016/S0008-6223(03)00052-6
- Lodewyckx, P., Wood, G. O. et Ryu, S. K. (2004). The Wheeler–Jonas equation: A versatile tool for the prediction of carbon bed breakthrough times. *Carbon*, 42(7), 1351-1355. doi: 10.1016/j.carbon.2004.01.016
- Loi sur la santé et la sécurité du travail*, RLRQ, c. S-2.1.
- Martin, C., Perrard, A., Joly, J. P., Gaillard, F. et Delecroix, V. (2002). Dynamic adsorption on activated carbons of SO₂ traces in air: I. Adsorption capacities. *Carbon*, 40(12), 2235–2246. doi:10.1016/S0008-6223(02)00108-2
- Mochida, I., Kuroda, K., Miyamoto, S., Sotowa, C., Korai, Y., Kawano, S., . . . Yoshikawa, M. (1997). Remarkable catalytic activity of calcined pitch based activated carbon fiber for oxidative removal of SO₂ as aqueous H₂SO₄. *Energy & Fuels*, 11(2), 272-276. doi:10.1021/ef960160p
- Mochida, I., Korai, Z., Shirahama, M., Kawano, S., Hada, T., Seo, Y., . . . Yasutake, A. (2000). Removal of SO_x and NO_x over activated carbon fibers. *Carbon*, 38(2), 227-239. doi: 10.1016/S0008-6223(99)00179-7
- Mangun, C. L., DeBarr, J. A. et Economy, J. (2001). Adsorption of sulfur dioxide on ammonia-treated activated carbon fibers. *Carbon*, 39(11), 1689-1696. doi: 10.1016/S0008-6223(00)00300-6

- Nieto-Márquez, A., Atanes, E., Fernández, A., López-Villa, S., Cambra, A. et Fernández-Martínez, F. (2014). Effective adsorption of sulfur dioxide by activated carbons containing calcium carbonate from deinking paper sludge. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(40), 15620-15628. doi: 10.1021/ie502955p
- NIOSH. (2008). *Determination of sulfur dioxide service life test, air-purifying respirators with cartridges standard testing procedure (STP)*. Tiré de <https://www.cdc.gov/niosh/npptl/stps/pdfs/TEB-APR-STP-0048A.pdf>
- NIOSH Respiratory protective devices, 42 C.F.R pt. 84 (2018).
- Penven, E. (2014). Asthme professionnel aux sulfites. *Références en santé au travail*, 138, 109-121.
- Prasad, G. K., Mahato, T. H., Yadav, S. S. et Singh, B. (2007). Sulphur mustard vapor breakthrough behaviour on reactive carbon systems. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 150-155. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.003
- Raymundo-Pinero, E., Cazorla-Amoro, D., Salinas-Martinez de Lecea, C. et Linares-Solano, A. (2000). Factors controlling the SO removal by porous carbons: relevance of the SO₂ oxidation step. *Carbon*, 38(3), 335-344. doi: 10.1016/S0008-6223(99)00109-8
- Raymundo-Piñero, E., Cazorla-Amorós, D. et Linares-Solano, A. (2003). The role of different functional groups on the removal of SO₂ from flue gases by N-doped activated carbon powders and fibres. *Carbon*, 41(10):1925-1932. doi: 10.1016/S0008-6223(03)00180-5
- Règlement sur la santé et la sécurité du travail*, RLRQ, c. S-2.1., r. 13.
- Règlement sur la santé et la sécurité du travail dans les mines*, RLRQ, c. S-2.1., r. 14.
- Revoir, W. H. et Bien, C. T. (1997). *Respiratory protection handbook*. Boca Raton, FL: CRC Press.
- Romero J. V., Smith J. W. H., Sullivan, B. M., Macdonald, L., Croll, L. M. et Dahn, J. R. (2013). Evaluation of the SO₂ and NH₃ gas adsorption properties of CuO/ZnO/Mn₃O₄ and CuO/ZnO /NiO ternary impregnated activated carbon using combinatorial materials science methods. *ACS Combinatorial Science*, 15(2), 101-110. doi: 10.1021/co3001132
- Rouquerol, F., Rouquerol, J. et Sing, K. (1998) *Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications*. Londres, Angleterre: Academic Press.
- Smith, J. W. H., Westreich, P., Smith, A. J., Fortier, H., Croll, L. M., Reynolds, J. H. et Dahn, J. R. (2010). Investigation of copper oxide impregnants prepared from various precursors for respirator carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 341(1), 162-170. doi: 10.1016/j.jcis.2009.09.028
- Smith, J. W. H., Romero, J. V., Dahn, T. R., Dunphy, K., Croll, L. M. et Dahn, J. R. (2012). The effect of co-impregnated acids on the performance of Zn-based broad spectrum respirator carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 235-236, 279-285. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.07.061
- Sheppard, D. (1988). Sulfur dioxide and asthma: A double edged sword?. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 82(6), 961-964. doi: 10.1016/0091-6749(88)90131-5
- Tseng, H. H. et Wey, M. Y. (2004). Study of SO₂ adsorption and thermal regeneration over activated carbon-supported copper oxide catalysts. *Carbon*, 42(11), 2269-2278. doi: 10.1016/j.carbon.2004.05.004
- Tuduri, L., Janvier, F., Cloutier, Y., Poulin, J., Cossement, D., Drolet, D. et Lara, J. (2015). *Optimisation de SATURISK, l'outil de calcul du temps de service des cartouches de protection respiratoire contre les vapeurs organiques* (Rapport n° R-873). Montréal, QC: IR SST. Tiré de <http://www.irsst.qc.ca/media/documents/PublIRSST/R-873.pdf>
- Verhoeven, L. et Lodewyckx, P. (2001). *Using the Wheeler-Jonas equation to describe adsorption of inorganic molecules: Ammonia*. Communication présentée à ACS Carbon

- Conference, Lexington, KY. Tiré de http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2001_10.5.pdf
- Wood, G. O. et Stampfer J. F. (1993). Adsorption rate coefficients for gases and vapors on activated carbons. *Carbon*, 31(1), 195-200. doi: 10.1016/0008-6223(93)90172-7
- Wood, G. O. (2000). *Reviews of models for adsorption of single vapors, mixtures of vapors, and vapors at high humidities on activated carbon for applications including predicting service life of organic vapors respirators cartridges* (Rapport n° LA-UR-00-1531). Los Alamos, NM: Los Alamos National Laboratory.
- Wood, G. O. et Lodewyckx, P. (2003). An extended equation for rate coefficients for adsorption of organic vapors and gases on activated carbons in air-purifying respirator cartridges, *American Industrial Hygiene Association Journal*, 64(5), 646-650. doi: 10.1080/15428110308984858
- Wood, G. O. (2004a). Estimating service lives of organic vapor cartridges ii: A single vapor at all humidities. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 1(7), 472-492. doi: 10.1080/15459620490467792
- Wood, G. O. (2004b). *Estimating service lives of respirator cartridges for reactive removal of gases*. Communication présentée à 'AIHCE, Atlanta, GA. Tiré de <https://www.aiha.org/aihce04/handouts/po105wood.pdf>
- Wood, G. O. (2005). Estimating service lives of air-purifying respirator cartridges for reactive gas removal. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 2(8), 414-423. doi: 10.1080/15459620591034259
- Wood, G. O. et Snyder, J. L. (2007). Estimating service lives of organic vapor cartridges iii: Multiple vapors at all humidities. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 4(5), 363-374. doi: 10.1080/15459620701277468
- Wood, G. O. et Snyder, J. L. (2011). Estimating reusability of organic air-purifying respirator cartridges. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 8(10), 609-617. doi: 10.1080/15459624.2011.606536
- Wu, J., Claesson, O., Fangmark, I. et Hammarstrom, L-G. (2005) A systematic investigation of the overall rate coefficient in the Wheeler–Jonas equation for adsorption on dry activated carbons. *Carbon*, 43(3), 481-490. doi: 10.1016/j.carbon.2004.09.024
- Wu, L. C., Chang, T. H. et Chung, Y. C. (2007). Removal of hydrogen sulfide and sulfur dioxide by carbons impregnated with triethylenediamine. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(12), 1461-1468. doi: 10.3155/1047-3289.57.12.1461
- Zhang, P., Wanko, H. et Ulrich, J. (2007). Adsorption of SO₂ on activated carbon for low gas concentrations. *Chemical Engineering Technology*, 30(5), 635-641. doi: 10.1002/ceat.200600360

ANNEXE A : STOCKAGE DES CARTOUCHES

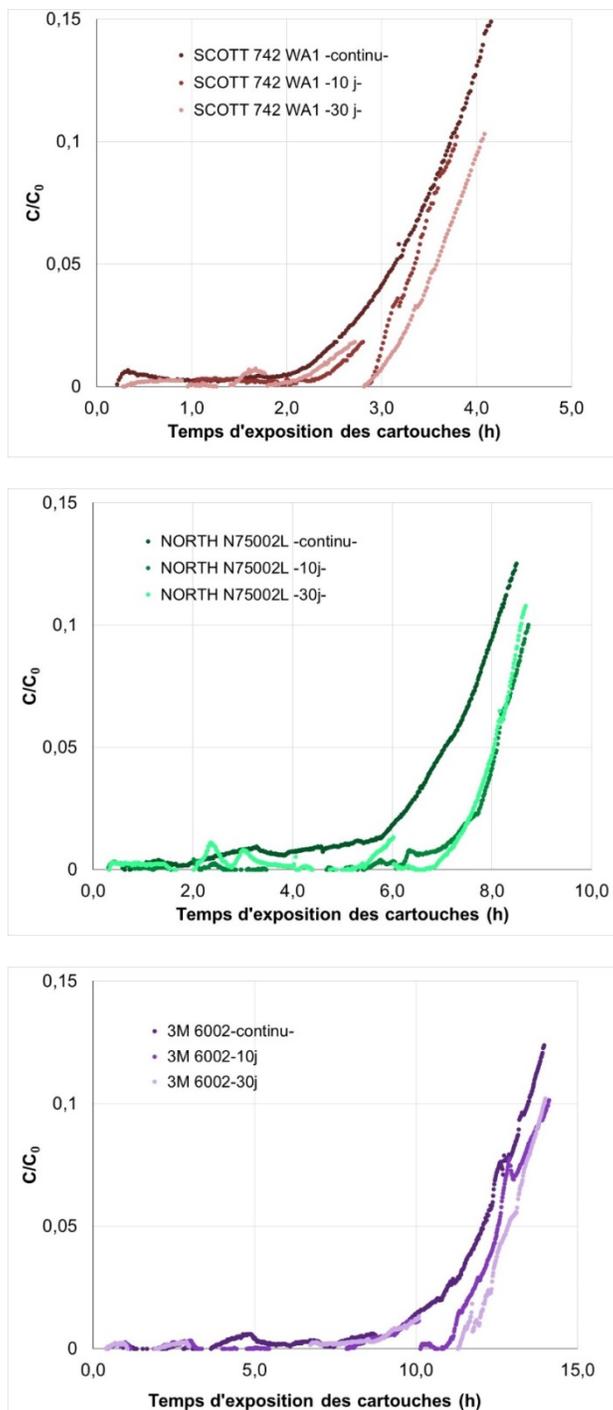


Figure 18. Profil des courbes de claquage du SO_2 pour une utilisation continue ou intermittente (10 ou 30 jours) pour les cartouches SCOTT 742 WA1, North N75002L et 3M 6002.