

## Compte rendu

### Autonettoyage, épuration de l'eau et de l'air...

### Les nanomatériaux photoactifs sont-ils performants ?

Jeudi 17 mars 2016

Dépolluer l'air est un défi majeur dans les villes comme dans les habitations. Les nanomatériaux – notamment les catalyseurs comme le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) – interviennent de plus en plus comme revêtements (enduits, peintures...) ou matériaux (vitres, ciments...) pour détruire les oxydes d'azote, les molécules organiques, voire les microorganismes. On les emploie aussi pour le traitement de l'eau et comme filtres pour nettoyer l'air intérieur. Face à ces usages variés en plein essor, un état des lieux s'impose. Quelles sont les performances des produits sur le marché ? Quels problèmes sanitaires ou environnementaux a-t-on identifiés ? Quels sont les principaux acteurs des filières de la photocatalyse ? Quelles sont les normes et méthodologies pour évaluer les matériaux photoactifs ?

Avec

**Christophe COLBEAU-JUSTIN**, professeur à l'Université Paris-Sud, Laboratoire de Chimie Physique, directeur de l'école doctorale « Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes » de l'Université Paris-Saclay

➤ *Les nanomatériaux photoactifs*

**Benoit GUILLET**, Directeur général de Newcoat

➤ *La protection active du bâtiment par photocatalyse*

**Pascal KALUZNY**, Président du Comité technique photocatalyse (TC 386) du Comité Européen de Normalisation (CEN) et Président de TERA Environnement

➤ *Cadres réglementaires : méthodes d'évaluation et normes en élaboration*

**Christophe ZING**, conseiller technique et réglementaire du groupe Cristal

➤ *La vision d'un producteur de nano-titane*

Introduction par **Dorothee Browaey** qui présente le programme de la séance et le principe d'interaction. L'objectif est de cerner, grâce aux apports des intervenants et des participants en quoi les matériaux photoactifs sont performants, pertinents et durables. Une fiche repère mise en ligne sur notre site et distribuée aux participants permet de situer les connaissances existantes. Dorothee Browaey signale la publication « Comment la photocatalyse peut changer notre vie ? » réalisée par la Fédération française de photocatalyse, ainsi que la fiche technique de l'ADEME « Epuraton de l'air par photocatalyse »

Elle rappelle que le suivi de la séance sera assuré par une synthèse à mi-parcours par Jean Jacques Perrier, et présente les invités avant de leur donner la parole.

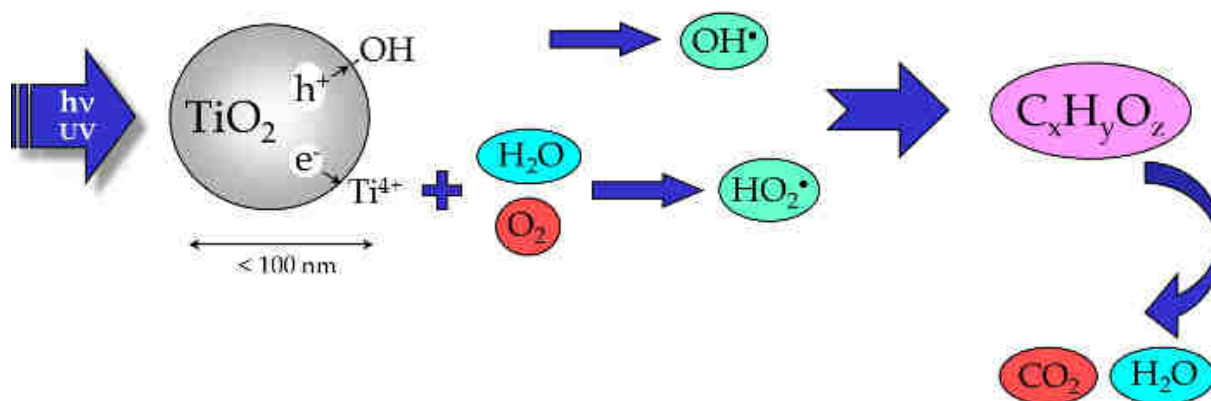
## 1. Les nanomatériaux photoactifs

**Christophe Colbeau-Justin, Laboratoire de Chimie Physique, CNRS- Université Paris-Sud et Université Paris-Saclay**

La photocatalyse est d'abord un champ scientifique multidisciplinaire. Il est difficile de se repérer dans tous les phénomènes qui lui sont associés. Le domaine est resté assez spécifique jusque dans les années 1990, où il a explosé par le nombre de publications qui lui sont rattachées.

Le phénomène ayant le plus d'applications est la **photocatalyse hétérogène**. C'est un phénomène naturel dans lequel un matériau, appelé **photocatalyseur**, génère des espèces réactives conduisant à des réactions chimiques avec les composés présents à sa surface, grâce à l'action de la lumière, et sans se dégrader lui-même.

Le photocatalyseur le plus utilisé est le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), un semi-conducteur. Une fois éclairé par un rayonnement ultra-violet (UV), il crée des porteurs de charge, qui pour certains gagnent la surface du photocatalyseur. Là, s'ils rencontrent de l'eau et de l'oxygène, ces porteurs de charge génèrent des radicaux oxydants. Plus précisément, l'absorption de photons ultraviolets par une nanoparticule de  $\text{TiO}_2$  permet à ses électrons de passer la « bande interdite » (gap) c'est-à-dire de gagner une bande d'énergie supérieure, de la bande de valence à la bande de conduction. Les espèces réactives produites en surface oxydent alors la matière organique (*ci-dessous*,  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ ) présente dans les salissures, par exemple.



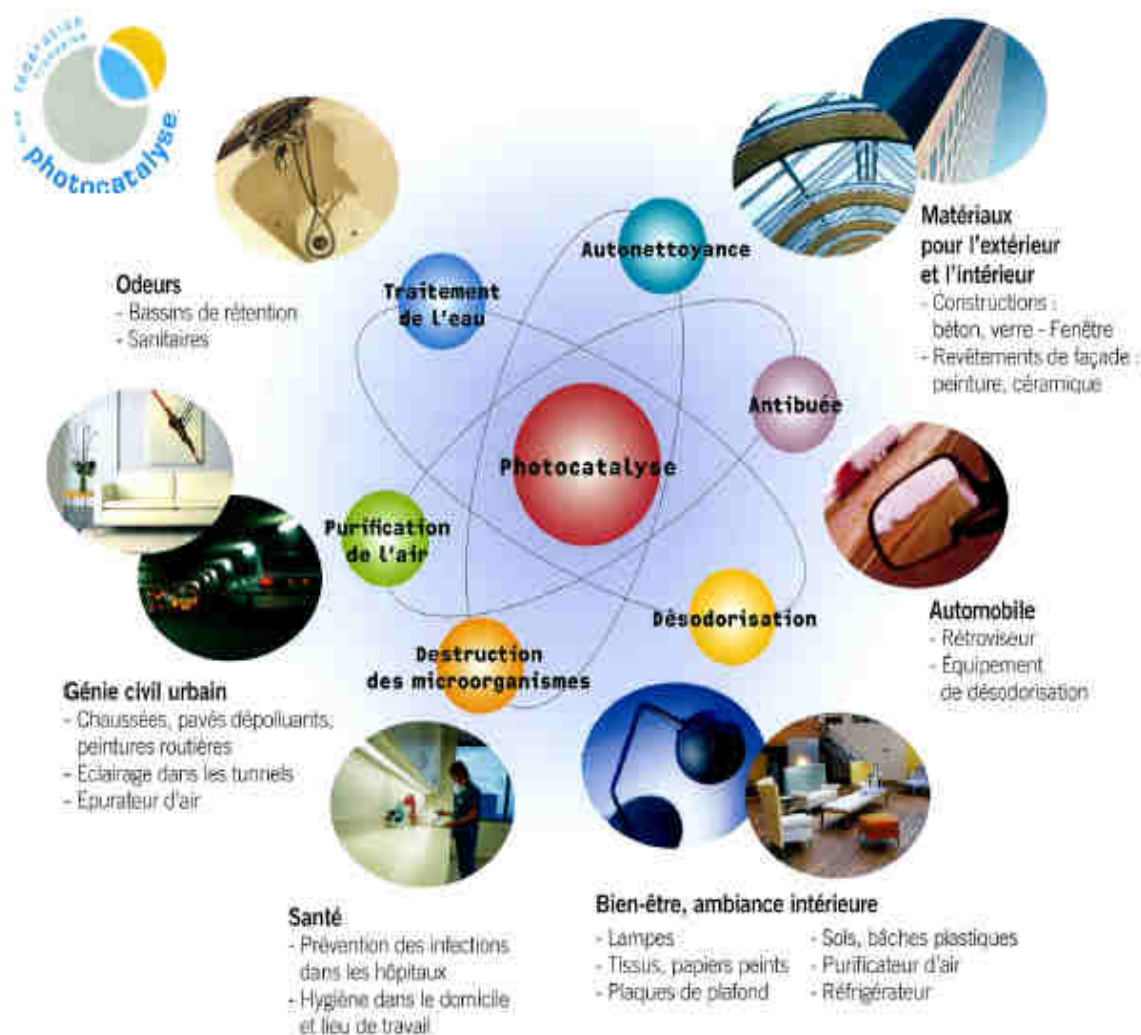
## Différents mécanismes

C'est là un mécanisme de la photocatalyse par **oxydation**. Mais celle-ci peut aussi consister en une **réduction** de produits organiques ou inorganiques. En tant que mécanisme d'oxydation, la photocatalyse fait partie des **techniques d'oxydations avancées (TAO)**, à côté des ultrasons ou de produits chimiques capables de générer des radicaux oxydants. Ces mécanismes, s'ils fonctionnent avec un produit organique appelé donneur sacrificiel servent notamment au traitement de métaux ou de gaz polluants :  $Cr^{6+}/Cr^{3+}$  ;  $As^{5+}/As^{3+}$  ;  $NO_x/N_2$ .

## Domaines d'application

Trois domaines sont importants : **le traitement de l'eau, le traitement de l'air et les surfaces autonettoyantes**. La purification ou la destruction des microorganismes et la désodorisation s'y rapportent, tandis que les systèmes « antibuée » peuvent être assimilés aux surfaces autonettoyantes.

La communauté scientifique s'intéresse à deux autres applications de la photocatalyse : la production d'hydrogène par photolyse de l'eau, et la photosynthèse artificielle.



### Caractéristiques du photocatalyseur

- La surface d'échange élevée nécessaire implique de faire appel à des nanoparticules de dioxyde de titane (entre 10 et 100 nm).
- Le  $\text{TiO}_2$  est un excellent photocatalyseur mais il a l'inconvénient de n'absorber que dans l'UV, à des longueurs d'onde inférieures à 380 nm. Pour capter la lumière visible, deux types de solution sont expérimentées : utiliser d'autres semi-conducteurs tels que les oxydes de bismuth (comme le  $\text{BiWO}_4$ ), ou des polymères photoactifs dans le visible ; ou modifier le  $\text{TiO}_2$  (« dopage ») pour élargir son activité photocatalytique par dépôt de nanoparticules métalliques en surface ou par jonction avec d'autres semi-conducteurs absorbant dans le visible.

### La dépollution par le $\text{TiO}_2$

En théorie, la photocatalyse a une grande efficacité sur une large gamme de polluants. Il reste des points technologiques à améliorer, dont l'activité du photocatalyseur

Le développement industriel manque encore de normes pour tester matériaux et les dispositifs mis en jeu.

### Toxicité

Deux aspects doivent être bien distingués :

- Un premier risque viendrait de la dispersion de nanoparticules, d'où l'importance de l'immobilisation du photocatalyseur dans le dispositif utilisé.
- Les produits intermédiaires des réactions de photocatalyse sont potentiellement plus toxiques que les produits de départ. Il faudrait que des études soient menées sur ce sujet.

### Questions

#### **Dorothee Browaeys (DBB)**

Pouvez-vous revenir sur les molécules qui seraient actives dans le visible ?

#### **Christophe Colbeau Justin (CCJ)**

Le problème de base du visible, c'est qu'il ne procure pas le niveau d'énergie adéquat pour permettre de passer la bande interdite du semi-conducteur. Des dépôts de nanoparticules métalliques sur les particules de  $\text{TiO}_2$  permettent d'absorber dans le visible et de réinjecter des électrons dans le système. Pour une photoactivité directe dans le visible, il y a aussi les molécules que j'ai citées : les oxydes de bismuth et certains polymères actifs dans le visible, mais leurs activités sont beaucoup plus faibles que celles du  $\text{TiO}_2$ , qui a encore de belles années devant lui comme photocatalyseur.

#### **Didier Noël (EDF R&D)**

Utilise-t-on la taille des nanoparticules pour manipuler la bande interdite du  $\text{TiO}_2$  et permettre à des rayonnements de la lumière visible d'exciter les électrons ? Existe-t-il des recherches associant des effets plasmoniques pour obtenir cet effet ?

**CCJ**

Lorsque les particules de  $\text{TiO}_2$  ont une taille inférieure à 10 nanomètres, des effets quantiques apparaissent sur la bande interdite ; mais en photocatalyse les particules utilisées sont plus grandes. Quant aux effets plasmoniques, ce sont eux que l'on obtient quand on ajoute des nanoparticules métalliques en surface : les électrons de surface de ces particules entrent alors en résonance avec le champ électrique des radiations lumineuses, ce qui permet au  $\text{TiO}_2$  d'être activé par la lumière visible, mais avec une efficacité relative.

**DBB**

Quelles sont les efficacités des systèmes de traitement de l'eau pour oxyder des polluants à l'état de traces tels que les résidus de médicaments ?

**CCJ**

La première difficulté pour le traitement de l'eau est de savoir si l'on immobilise le photocatalyseur sur un support ou si on le laisse en suspension. Dans ce cas, il faudra filtrer l'eau mais c'est là que l'efficacité est la meilleure. Tous les produits organiques peuvent alors être dégradés et minéralisés, comme pour d'autres techniques d'oxydation avancées.

**Pascal Kaluzny**

La photocatalyse est une réaction de surface. Tout ce qui n'arrive pas à la surface ne sera pas traité. Il faut donc dimensionner le système pour que tout ce que l'on a à traiter arrive bien à entrer en contact en surface avec les radicaux oxydants.

**Une participante**

Avez-vous des informations sur les liants utilisés pour immobiliser et stabiliser le  $\text{TiO}_2$  ?

**CJJ**

C'est souvent la partie du système qui est brevetée. En fait, le liant est un frein aux passages des photons et des polluants et on tend à le faire disparaître en utilisant des techniques de synthèse de  $\text{TiO}_2$  qui permettent un dépôt suffisamment adhérent (synthèse sol-gel par exemple).

**Raphaël de Thoury**

Dans une peinture photocatalytique, il y a peu de photocatalyseur en surface. Quel est le pourcentage qui est vraiment efficace ? Est-ce qu'on peut l'améliorer ?

**CJJ**

Tout dépend du temps d'action de la peinture. Il me semble qu'une étude d'Italcementi avait conclu que des revêtements photocatalytiques sur l'ensemble des surfaces d'une ville permettraient de diminuer la pollution atmosphérique de 10 %<sup>1</sup>.

**Daniel Bernard, CEA**

Il faut rappeler que la plupart des systèmes photocatalytiques servent non pas à purifier l'air mais à détruire les salissures, comme dans le cas de l'église du Jubilé, à Rome.

---

<sup>1</sup> Sur les effets des ciments contenant du  $\text{TiO}_2$ , voir le document des ciments Calcia <http://www.ciments-calcia.fr/NR/rdonlyres/72EA4335-A03C-4ED9-865A-A3150DBE95FF/0/DossierTechniqueTX.pdf>

## 2. La protection active du bâtiment par photocatalyse

Benoit Guillet, Newcoat, [www.newcoat.fr/](http://www.newcoat.fr/)

Notre credo est d'appliquer des revêtements catalytiques à froid, par pulvérisation à l'aide de pistolets basse pression, sur la surface des matériaux neufs ou anciens. Les supports sont préalablement préparés de façon être propres et secs pour faire adhérer le revêtement, qui formera ainsi le dernier rempart contre les agressions, en position de capter en permanence la lumière, l'oxygène et l'eau de l'air.

Newcoat commercialise différentes lasures destinées aux façades, aux toits et aussi aux sols (procédés brevetés STAYCLEAN®, ROOFCLEAN®, PHOTOPROTECT®).

### Enjeux

Un enjeu majeur pour nos sociétés est de réduire la pollution de l'air, à l'intérieur des locaux comme dans les zones urbaines. Cependant, nos produits ne sont jamais vendus pour cette propriété car il est difficile de quantifier leur activité de dépollution, indéniable cependant.

L'enjeu majeur des revêtements catalytiques est l'entretien des bâtiments. Outre qu'ils transforment les surfaces passives du bâtiment en surfaces actives autonettoyantes, ils permettent de réduire les consommations d'eau et de détergents chimiques destinés au nettoyage des murs.

Les revêtements hydrofuges évitant la pénétration de l'eau sont appliqués depuis longtemps sur les bâtiments. Mais ils ne servent à rien la plupart du temps dans une ville comme Paris où il ne pleut que 100 jours par an, sans apporter d'autres propriétés. Les revêtements photocatalytiques assurent l'autonettoyage tout en évitant la pénétration de l'eau grâce à un effet de « voile lavant » – la création d'un film d'eau très fin – qui permet à la fois un rinçage et un séchage rapide de la surface.

### Risques

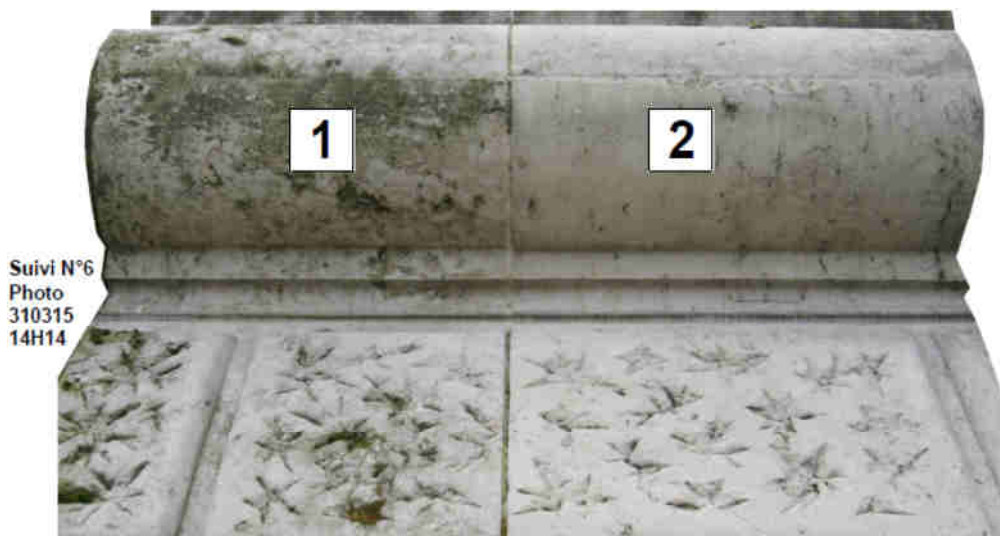
L'utilisation de nanoparticules de dioxyde de titane dans des peintures a été identifiée comme potentiellement dangereuse. Pour réduire au maximum ce risque, les produits de Newcoat ont un format liquide spécifique non inhalable dans lequel les particules de dioxyde de titane sont sous forme d'agrégats, une forme non dangereuse pour l'homme, ce qui place ces produits en dehors des nanomatériaux (> 100 nm).

En outre, le produit respecte complètement le patrimoine architectural et la nature des supports : il ne modifie pas l'aspect des matériaux (effet mouillé, brillance,...).

### Exemples d'applications

Le pilier Est de la Tour Eiffel a fait l'objet d'un test en 2012 sur deux zones dont une zone témoin sans produit (voir la photo, 1). Trois ans plus tard, ce que l'œil distingue comme du vert sur la zone témoin correspond à des micro-végétaux en train de s'installer, alors que la zone traitée en est dépourvue et laisse respirer la pierre (2).





Autre exemple, le tunnel Umberto I<sup>er</sup> au centre de Rome a été traité par une peinture photocatalytique en 2007. Un éclairage adéquat a été mis en place. En 2012, la voûte du tunnel conservait sa blancheur de départ (malgré des pannes des systèmes d'éclairage).

Nous avons également traité déjà plus de 60 000 m<sup>2</sup> de bâtiments et, dernièrement, le mémorial Lafayette, monument historique qui appartient à une association de droit américain.

### **Marché**

Le marché des revêtements photocatalytiques est encore restreint. Beaucoup de brevets couvrant des centaines d'applications ont été déposés par le groupe japonais Toto, qui distribue des licences application par application. Trouver un espace dans ce marché est compliqué. La plupart des applications se font en-deçà de 100 grammes de produit par m<sup>2</sup>. On est dans une génération de produits quasi transparents très particulière que les peintres ont du mal à appréhender, ce qui a motivé la mise en place, par Newcoat, d'un cursus de formation adapté.

Pour des applications dans le bâtiment, la photocatalyse est largement utilisée dans l'industrie, entre autres par Saint-Gobain, Philips et Pilkington (verre), Buchtal (Carrelages), Italcementi et Heidelberger Cement (béton), Keim ou NocoCorro (peintures), Siplast (membranes de filtration), Alcoa et Myral (bardages aluminium).

### **Conclusion**

Il faut s'engager dans une action volontaire d'envergure pour remplacer les hydrofuges et les peintures classiques par des procédés et des produits photocatalytiques afin de rendre chaque surface active. Et passer de bâtiments qui subissent les agressions des polluants organiques et gazeux à des bâtiments qui interagissent positivement avec leur environnement.

## Questions

### **Une participante**

Quelles sont les protections pour ceux qui mettent en application vos produits ? Et quelle est leur durabilité ? Comment vieillissent-ils ?

### **Benoit Guillet (BG)**

Les salariés sont protégés par les équipements individuels habituels (EPI) pour l'application au pistolet à basse pression. De plus, nous n'utilisons aucune solution respirable. Nous n'avons pas de raisons de faire plus en l'état de la réglementation. L'INRS envisage de conduire une étude pour vérifier cette absence de danger.

Les études disponibles ont mesuré le vieillissement d'un revêtement sur des supports de béton. Le revêtement n'apparaît pas modifié sur quelques années. Toutefois, en bordure de mer, on a observé une action érosive du sable. Globalement on manque de recul pour évaluer le vieillissement à moyen et long terme dans différentes conditions climatiques.

### **Yves Genthon (OBGTP)**

Le seuil de 100 nanomètres de la définition des nanomatériaux est plus administratif que justifié scientifiquement ou médicalement. Quel est le type d'information que vous mettez à disposition sur vos produits pour les usagers ? Quid du lessivage et des produits lessivés ?

### **BG**

Le lessivage n'en est pas un car le mur est simplement mouillé par la pluie ; il y a un effet voile lavant qui permet en plus un séchage rapide. Toutefois, après l'application, mieux vaut avoir une bonne semaine ensoleillée pour que le  $\text{TiO}_2$  se stabilise dans le matériau. Néanmoins en cas de pluie, le temps de pénétration dans la couche superficielle du matériau est très court et seul une très faible partie de produit pourrait se trouver à ruisseler.

### **DBB**

Avez-vous travaillé avec des spécialistes du relargage de nanoparticules ?

### **BG**

Nous avons fait des tests pour nous assurer que, soumis à un vieillissement conventionnel, le produit restait actif. Cela apporte une réponse à la question de savoir si le revêtement se disperse (s'il demeure actif, c'est que le dioxyde de titane reste en place). Si le produit est posé dans les règles de l'art, nos observations montrent que le produit est stable dans le temps.

### **Un participant**

Quelle est la taille des particules projetées ? Et quelle procédure appliquez-vous pour recycler les déchets ?

### **BG**

Les contenants font l'objet d'un retraitement dans les circuits adaptés pour les produits liquides potentiellement dangereux. Les entreprises de retraitement sont connues pour respecter leurs obligations de résultat. Sur la taille des particules, j'ai un peu de mal à vous répondre pour l'instant. Cela fait partie des sujets que l'INRS voudrait étudier sur un de nos chantiers.



**Laurence Galsomies, Ademe**

Sur le tunnel de Rome, avez-vous pu avoir des données sur la réduction des polluants de l'air ?

**BG**

On nous a communiqué, dans les mois qui ont suivi la mise en place, quelques mesures qui montraient un abatement des oxydes d'azote. Une étude européenne en cours vise à caractériser et modéliser les systèmes à mettre en place dans les villes pour évaluer la dépollution atmosphérique<sup>2</sup>.

**DBB**

Globalement, on peut avoir l'impression qu'on reste un peu en aveugle sur l'évaluation de l'efficacité de ces produits.

**BG**

On nous oppose effectivement cela. Le jour où la normalisation permettra d'encadrer les mesures d'efficacité, on progressera nettement.

### **Questions à mi-parcours (Jean-Jacques Perrier)**

A l'évidence, ces technologies présentent des bénéfices, mais ce qu'il importe de considérer c'est le rapport bénéfices-risques. Dans les bénéfices, la destruction des microorganismes est restée dans l'ombre : est-elle intégrée dans les traitements de l'eau ? A-t-elle un intérêt en milieu hospitalier par exemple ? Sur la recherche de nouveaux semi-conducteurs pouvant se substituer au TiO<sub>2</sub>, vaut-elle la peine sachant qu'il faudra évaluer leur toxicité et que ce sera long et coûteux ? L'existence de produits intermédiaires créés par les réactions a été signalée, et on peut se demander quels sont ces produits et s'ils peuvent être lessivés et disséminés ? La question de l'efficacité à l'échelle d'une ville est intéressante : comment penser un système technologique globalement est une autre façon de considérer le sujet de la photocatalyse.

### **3. Pascal Kaluzny, Groupe TERA, président de la Commission AFNOR B44A et du CEN TC 386**

#### **Cadres réglementaires : méthodes d'évaluation et normes en élaboration**

Il existe beaucoup de publications sur l'efficacité de la photocatalyse. Le problème, c'est que les conditions d'essais ne sont pas jamais les mêmes, d'où l'importance de la normalisation pour caractériser les performances des produits.

Je suis docteur en chimie de la pollution atmosphérique. J'ai monté le groupe TERA, qui s'intéresse aux mesures de la pollution de l'air et réunit plusieurs PME : un laboratoire

---

<sup>2</sup>

[http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n\\_proj\\_id=4894](http://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=search.dspPage&n_proj_id=4894)

d'analyse, TERA environnement, Ecological sense, qui développe des capteurs de mesure en temps réel, Nec-K qui agglomère des informations récupérées par les capteurs pour concevoir des logiciels, et Human Up, qui s'occupe de physiologie humaine.

Les trois grands marchés de la photocatalyse sont l'épuration de l'air, l'épuration de l'eau et l'auto-nettoyage. Différentes instances de normalisation s'intéressent à ces thématiques au niveau national, européen et international. Par exemple, en France, c'est la commission B44A de l'Afnor qui travaille sur la photocatalyse. Des travaux amorcés dans cette commission sont ensuite repris au niveau européen. Sur les épurateurs d'air, un marquage NF a été mis en place en 2016 à partir des méthodes d'essais définies par les normes adoptées au niveau national. On examine principalement le débit d'air épuré, les éventuels sous-produits, le bruit et la consommation électrique.

Au niveau européen, le CEN TC 386 que je préside depuis sa création en 2008 est dédié à la photocatalyse. Au niveau international, il n'y a pas vraiment de comité dédié. Seul le comité ISO TC 206 lié aux services techniques abrite un groupe de travail (WG9) qui traite de toutes ces problématiques.

P. Kaluzny - Forum NanoRESP - 17 mars 2016

| Marchés de la photocatalyse          | Instances de Normalisation              |                              |  |
|--------------------------------------|---|------------------------------|--|
|                                      | FRANCE                                  | EUROPE                       | MONDE                                      |
| 1. Epuration de l'air<br>- Matériaux | AFNOR B44A                              | WG2 CEN TC 386               | WG9 ISO TC 206<br>-> Marquage PIAJ (Japon) |
| - Epurateurs d'air                   | AFNOR B44A<br>UNM 710<br>-> Marquage NF | WG2 CEN TC 386               | WG11 ISO TC 142                            |
| 2. Auto-nettoyage<br>- Verre         | AFNOR B44A                              | WG4 CEN TC 386<br>CEN TC 129 | WG9 ISO TC 206                             |
| 3. Epuration de l'eau                | AFNOR B44A                              | WG3 CEN TC 386               | WG9 ISO TC 206                             |
| 4. Micro-organisme                   | AFNOR B44A                              | WG8 CEN TC 386               | WG9 ISO TC 206                             |

GROUPE TERA

En France, la commission B44A a 3 normes en cours de validation après l'enquête publique et 17 textes à l'étude.

#### Normes en cours de validation

| Référence          | Titre  | Motif de la filière d'origine | Publication  |
|--------------------|--|-------------------------------|--------------|
| ▶ PR NF EN 16845-1 | Photocatalyse - Activité chimique anti-salissures à l'aide de matières organiques adsorbées dans des conditions solide/solide - Partie 1 : Colorants sur des surfaces poreuses                     | Nouveau document              | janvier 2017 |
| ▶ PR NF B44-200    | Epurateurs d'air autonomes pour applications tertiaires et résidentielles - Méthodes d'essai - Performances intrinsèques   | Révision de document          | avril 2016   |
| ▶ PR NF EN 16846-1 | Photocatalyse - Méthodes d'essai par lots - Partie 1 : Mesure de l'efficacité des dispositifs photocatalytiques servant à l'élimination, en mode actif, des COV et des odeurs dans l'air intérieur | Nouveau document              | janvier 2017 |

Il existe un guichet unique de certification en génie climatique qui s'occupe de certifier les épurateurs d'air<sup>3</sup>. On peut y télécharger le référentiel. La certification NF Épurateurs d'air certifie les performances d'épuration de l'air pour des catégories de polluants, mais aussi la puissance électrique absorbée et le bruit.

Au niveau européen (CEN TC 386), différents groupes de travail ont été organisés :

- Terminologie (beaucoup de vocabulaire spécifique)
- Épuration de l'air (Chantal Guillard, IRCELYON est la responsable de ce groupe de travail)
- Purification de l'eau
- Autonettoyage
- Applications médicales (groupe de travail non actif)
- Sources lumineuses
- Nouvelles technologies, dont la photocatalyse
- Effets microbiologiques : on manque de personnes compétentes sur ce thème important

Au niveau international, l'ISO TC 206 dédié aux céramiques techniques comprend un groupe de travail (WG9) piloté par le Pr Koji Takeuchi qui s'occupe de la photocatalyse avec ses principales applications. Comme en France, la philosophie générale de ce comité est de mettre en place des méthodologies de référence pour sortir des valeurs quantifiées et mettre en place un marquage et des labels. Ce système existe déjà au Japon.

Un portail de l'Afnor fournit des informations utiles sur les différentes normes et comités existants avec une recherche par mots clés<sup>4</sup>.

## **Deux exemples de textes méthodologiques sur le point d'être finalisés.**

### 1) Systèmes d'épuration (vote final lancement prévu en avril)

Dans une enceinte fermée, on place un système d'épuration. On injecte un mélange de polluants (formaldéhyde, acétaldéhyde, toluène, acétone, heptane) à deux niveaux de concentration. Pour une concentration se rapprochant de ce que l'on peut trouver dans l'air du quotidien, on évalue l'évolution des polluants dans l'air et la formation éventuelle de sous-produits pouvant avoir un impact sanitaire. Un autre essai à un niveau de concentration plus élevée (test de minéralisation) est effectué pour évaluer si les polluants ont bien été dégradés.

### 2) Test sur les oxydes d'azote

Dans une enceinte parfaitement agitée, on fait passer un flux chargé de NO et on regarde comment évolue la concentration sous rayonnement UV, afin de déterminer l'efficacité épurative du matériau photocatalytique.

---

<sup>3</sup> <http://www.certita.fr/marque-certita/nf-epurateurs-dair>

<sup>4</sup> <http://norminfo.afnor.org>

## Questions

**DBB**

Quel doit être le degré d'épuration de ces méthodes ?

**Pascal Kaluzny (PK)**

On ne considère pas que les produits doivent être dégradés. Ce n'est pas une certification qui vérifie un niveau de performance d'un appareil (comme les appareils électroménagers A+). On est dans une première étape de mise en place des méthodes qui une fois optimisées permettront de certifier des systèmes d'épuration.

**DBB**

Ce sont des enjeux importants puisque il y a maintenant obligation pour les espaces publics accueillant des enfants de limiter les polluants intérieurs, malgré un report de l'application de la loi.

**PK**

L'épuration est ici la solution finale pour améliorer la qualité de l'air intérieur. On peut déjà, pour bien maîtriser cette qualité de l'air, avoir une bonne ventilation et utiliser pour la construction et l'ameublement des matériaux peu émissifs. Si on ne réussit pas à maîtriser les sources de polluants, les systèmes d'épuration permettront d'améliorer la qualité de l'air.

**DBB**

Quelle est la raison du report dont je parlais ?

**PK**

L'aspect communication est compliqué notamment si les mesures se retrouvent proches des valeurs guides.

**DBB**

Quel est le marché de l'épuration de l'air et de l'eau par photocatalyse ?

**PK**

Selon l'endroit de la planète les besoins sont très variables. En Asie, ils sont très importants en raison des niveaux de pollution. De même, les besoins en autonettoyage des bâtiments sont énormes.

**DBB**

Vous nous dites que le groupe de travail de votre comité européen est sans leader sur la question des micro-organismes. C'est quand même problématique...

**PK**

Le sujet est compliqué car il faut trouver les bonnes méthodes d'évaluation de la photocatalyse sur les microorganismes. Il y a beaucoup de discussions au niveau européen mais on avance difficilement. Les tests faits par chaque acteur ont très souvent des protocoles différents. Et en plus on manque d'experts.

**CCJ**

Sur les systèmes de destruction des micro-organismes, puisque la question m'était posée, ils font partie scientifiquement des systèmes d'épuration et d'autonettoyage.

**PK**

Le sujet pose de vrais défis. Si vous mettez un filtre particulaire de l'air, les microorganismes seront arrêtés. Mais que se passe-t-il ensuite ? Dans un épurateur d'air, qui peut être considéré comme une boîte noire, vous n'avez pas accès aux microorganismes qui auront été bloqués dans le filtre. Comment savoir s'ils sont détruits ou en train de proliférer ? C'est une des raisons qui font qu'on a du mal à avancer sur ce sujet de l'évaluation des systèmes photocatalytiques antimicrobiens.

**Gilles Luneau, journaliste**

Travaillez-vous aussi avec l'OMS ?

**PK**

Oui, on regarde les travaux de l'OMS. Il faut savoir que pour les industriels la normalisation constitue un outil marketing.

**DBB**

Pour avoir un peu travaillé avec l'Afnor, il me semble que la normalisation est difficile d'accès pour les personnes qui ne sont pas du monde industriel.

**Daniel Bernard, CEA**

Ce n'est pas vraiment exact. Plus de la moitié des participants de la commission nanotechnologies de l'Afnor sont des représentants des pouvoirs publics, d'organismes de recherche, d'associations de consommateurs et d'ONG. Je regrette que l'on n'ait pas plus d'industriels dans cette commission.

**PK**

Au sein de la commission de normalisation que j'anime au niveau européen, on retrouve aussi des scientifiques. Mais si on n'utilise pas la normalisation comme un outil marketing on n'arrivera pas à développer le marché. Il faut le faire bien sûr en rassemblant toutes les parties prenantes. Dans ces comités techniques, les industriels ont aussi un rôle d'appréciation du coût des tests qui doivent être réalisés avec le protocole de la norme : un test trop coûteux ne sera jamais demandé s'il est d'application volontaire.

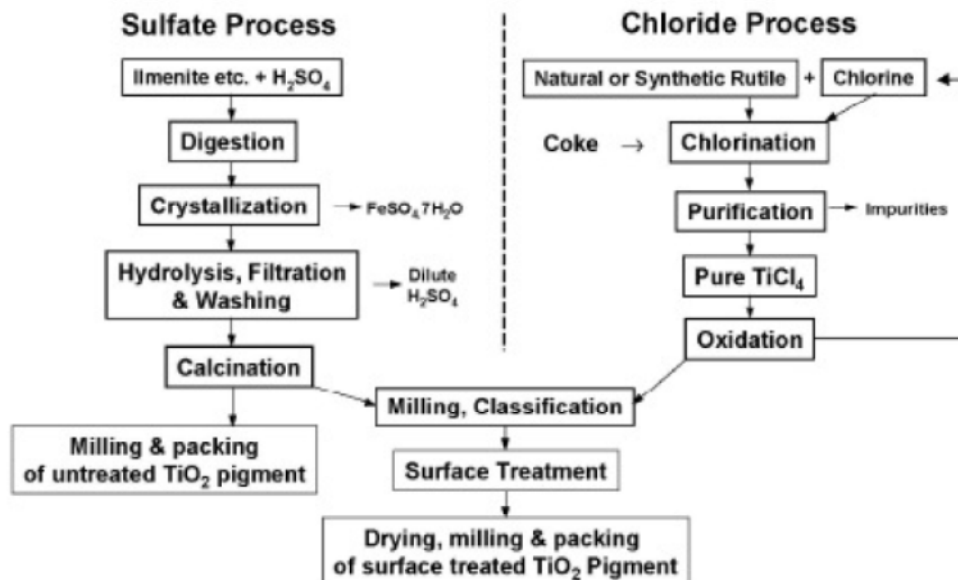
**4. Christophe Zing, Cristal, [www.cristal.com/](http://www.cristal.com/),  
<http://www.cristalactiv.com/>**

### **La vision d'un producteur de nano-titane**

Cristal est le deuxième producteur mondial de dioxyde de titane. La société est active dans la photocatalyse depuis des années.

Le dioxyde de titane est fabriqué principalement par le procédé au sulfate et par le procédé au chlore, à 95 % pour faire des pigments pour les peintures. On peut manipuler la granulométrie des particules afin d'obtenir des matériaux à haute surface active. En particulier, le procédé au sulfate utilise de l'acide sulfurique pour dissoudre les minerais et obtenir une solution de titane dissous. Le titane ultrafin sous sa forme anatase, la plus efficace pour la photocatalyse, est alors obtenu par précipitation de ce titane dissous. Les principaux minerais sont l'ilménite ( $\text{FeTiO}_3$ ), le rutile naturel et les scories de minerais.

## *TiO<sub>2</sub> Processes Compared*



### Safe by design

Point clé, la variété ultrafine de titane fait partie des NOAA (*Nano Objects, their Aggregates and their Agglomerates*) : elle est composée essentiellement d'agrégats et d'agglomérats de taille supérieure à 100 nanomètres. Ces derniers sont « *safe by design* » car ils ont une faible probabilité de se disperser sous forme de nanoparticules isolées une fois intégrées dans un produit tel qu'une peinture ou un revêtement photocatalytique.

### Des essais de dépollution

Cristal a conduit des essais sur le terrain avec des partenaires afin de mesurer l'efficacité de dépollution de la photocatalyse par l'oxyde de titane. Par exemple, en 2009, à Londres, un mur de 135 m<sup>2</sup> du Collège Saint-Martin a été traité avec un revêtement photocatalytique à proximité d'une route, source de pollution. Des équipements de mesure de polluants et des paramètres climatiques ont fourni des données collectées et analysées en collaboration avec le King's College de Londres. Les conditions climatiques de mise en œuvre du revêtement conditionnent en effet son efficacité.

Les résultats ont montré une réduction importante du monoxyde d'azote, et dans une moindre mesure du dioxyde d'azote. Notre interprétation est que la dépollution d'oxydes d'azote atteint 0,5 gramme par jour et par m<sup>2</sup>. Ainsi, une surface de 300 m<sup>2</sup> recouverte de ce revêtement photocatalytique pourrait traiter les émissions d'oxydes d'azote de 50 voitures



faisant 20 kilomètres par jour. D'autres résultats d'études de dépollution sont consultables en ligne<sup>5</sup>.

### **Quelle sécurité ?**

Le TiO<sub>2</sub> est enregistré dans REACH, le règlement européen d'évaluation et d'autorisation des substances chimiques, sous toutes ses formes. Selon une évaluation scientifique toxicologique globale réalisée par l'industrie en 2014, le TiO<sub>2</sub> ne remplit pas les critères de classification d'un produit toxique.

#### **▶ Pour la fabrication**

Les formes dispersées ultrafines de TiO<sub>2</sub> telles que les suspensions colloïdales peuvent être manipulées sous forme liquide afin d'éviter toute exposition à des poussières. Lorsqu'elles sèchent, ces suspensions forment des agrégats de taille micrométrique.

Cependant, par précaution, les préparations contenant du TiO<sub>2</sub> doivent être réalisées avec des équipements de protection (EPI) contre les poussières. Lors de la fabrication, les opérateurs utilisent des masques de protection appropriés (classe P2, N95 ou supérieurs). L'exposition des opérateurs est maintenue au dessous des normes définies par l'institut américain de santé au travail (NIOSH).

#### **▶ Lors de l'utilisation des préparations**

La libération de nanoparticules lors de l'application de peintures contenant du TiO<sub>2</sub> a été étudiée dans trois projets européens : Scaffold, NanoHouse et NanoSafe<sup>6</sup>. Il en ressort que les équipements de protection individuelle pour aérosols sont suffisants pour prévenir toute exposition. Des appareils permettent aussi d'évaluer correctement l'exposition des personnels.

Dans des conditions climatiques normales, les peintures relarguent en vieillissant très peu de dioxyde de titane, sous forme de très faibles quantités de nanoparticules et essentiellement sous forme d'agglomérats enchâssés dans le liant de la peinture. En cas d'abrasion, les nanoparticules restent stabilisées dans le liant ou sous forme agglomérée.

## **Questions**

### **Un participant**

Qu'est-ce qui est envisagé pour isoler les nanoparticules éventuelles émises lors d'un processus de recyclage ?

### **Christophe Zing (CZ)**

Comme je l'ai indiqué, les nanoparticules ont une tendance naturelle à s'agréger sous une forme stable. Pour les produits que nous fabriquons, nous considérons que l'on n'arrivera jamais à des entités isolées de moins de 300 nm. Il n'y a donc pas pour nous réellement de « problème nano » avec les peintures photocatalytiques.

---

<sup>5</sup> <http://www.cristal.com/products-and-services/ultrafine-and-specialty-tio2/applications/Pages/photocatalysis.aspx>

[http://www.cristal.com/products-and-services/ultrafine-and-specialty-tio2/Documents/photocat\\_bro\\_voc.pdf](http://www.cristal.com/products-and-services/ultrafine-and-specialty-tio2/Documents/photocat_bro_voc.pdf)

<sup>6</sup> <http://scaffold.eu-vri.eu/>; <http://www.nanohouse.cea.fr/>; <http://www.nanosafe.org>

**DBB**

C'est un sujet récurrent sans réelle solution, car le fait que ce soit agrégé empêche-t-il une possible exposition de l'appareil respiratoire ?

**Raphaël de Thoury, NanoInspect**

Il est certain que l'agrégation et l'agglomération limitent la pénétration de particules isolées dans l'appareil respiratoire. Les particules métalliques qui se dégagent lors de travaux de ponçage de métaux sont plus préoccupantes que les oxydes métalliques agglomérés. Reste la question de l'utilisateur s'il effectue des travaux abrasifs sans protection.

**Gilles Luneau**

Est-ce que les agrégats de dioxyde de titane peuvent s'insérer dans une économie circulaire ?

**CZ**

Les produits photocatalytiques doivent être traités en tant que déchets selon les normes déchets en vigueur.

**DBB**

Les poudres de titane allant vers différentes applications, cosmétiques ou peintures, sont-elles traitées de la même façon ? Et les relargages éventuels de particules sont-ils les mêmes ?

**CZ**

Cristal possède une gamme d'une vingtaine de produits différents à base de dioxyde de titane, qui se distinguent par leur surface spécifique et leurs formes commerciales (liquides ou solides). A signaler que les produits ultrafins de Cristal ne sont pas commercialisés dans les applications cosmétiques, alimentaires ou contact alimentaire. Chaque produit est traité en fin de vie selon les normes en vigueur. Encore une fois, sur la sécurité, les études européennes que j'ai citées montrent que l'opérateur-formulateur est bien protégé s'il utilise les équipements individuels prévus pour cela. Dans l'application finale en peinture, en conditions d'utilisation normale, ou en cas d'abrasion, le relargage est limité et en tous cas jamais sous forme de nanoparticules individualisées.

*Dorothee Browaeys conclue la séance et remerciant les participants et intervenants et en les invitant à partager le cocktail.*

\*\*\*\*\*