



Technologies, Expertises et Recherches Analytiques en Environnement

SARL au capital de 20000 €
Siret 438 590 390 00052 (RCS GRENOBLE) – APE 7490 B

ECO-COATING

Etude in situ des propriétés purificatrices de revêtements photocatalytiques sur la pollution atmosphérique

Version du rapport : 1

ADEME

Délégation Rhône-Alpes
10, rue des Emeraudes
69006 Lyon

Contrat TERA Environnement : 0941C0978 (08/12/2009)

ADEME



REGION RHONE-ALPES

Conseil Régional Rhône-Alpes
78, route de Paris
BP 19
69751 Charbonnières-les-Bains Cedex

Convention ASCOPARG : 09 019481 01 – ATM009

Convention TERA Environnement : 09 018742 01

Rhône-Alpes Région



N° d'affaire TERA : 09-RD-1231

Commande Client N° : 0941C0978 - 09 018742 01

Siège Social : TERA Environnement
628 rue Charles de Gaulle - 38926 CROLLES Cedex
Téléphone : 04.76.92.10.11 – Fax : 04.76.90.85.24



**Technologies, Expertises et Recherches
Analytiques en Environnement**

SARL au capital de 20000 €
Siret 438 590 390 00052 (RCS GRENOBLE) – APE 7490 B

ECO-COATING
**Etude in situ des propriétés purificatrices de
revêtements photocatalytiques sur la pollution
atmosphérique**

Version du rapport : 1

N° d'affaire TERA : 09-RD-1231

Nom : ADEME – Délégation Rhône-Alpes
Adresse : 10, rue des Emeraudes - 69006 Lyon
Commande Client N° : Contrat n° 0941C0978

Nom : Conseil Régional Rhône-Alpes
**Adresse : 78, route de Paris - BP 19 - 69751 Charbonnière-les-Bains
Cedex**
Commande Client N° : Contrat n° 09 018742 01

VALIDATION

REALISATION DE L'ANALYSE :	<i>date : N.A</i>	<i>Nom :</i> <i>Fonction :</i>	<i>Visa sur version papier :</i>
VERIFICATION :	<i>date :</i> 04/03/2010	<i>Nom : Laurence PEPIN</i> <i>Fonction : Ingénieur R&D</i>	<i>Visa sur version papier :</i>
APPROBATION :	<i>date :</i> 04/03/2010	<i>Nom : Laurence PEPIN</i> <i>Fonction : Ingénieur R&D</i>	<i>Visa sur version papier :</i>

Les pages ou les résultats de ce rapport ne peuvent être reproduits intégralement ou partiellement, par quelque procédé que ce soit sans l'autorisation écrite de TERA Environnement.

N° d'affaire TERA : 09-RD-1231

Commande Client N° : 0941C0978 - 09 018742 01

Siège Social : TERA Environnement
628 rue Charles de Gaulle - 38926 CROLLES Cedex
Téléphone : 04.76.92.10.11 – Fax : 04.76.90.85.24

TABLE DES MATIERES

1. RESUME.....	6
2. INTRODUCTION.....	6
2.1 Contexte.....	6
2.2 Objectifs et enjeux.....	8
2.2.1 Enjeux Economiques.....	8
2.2.2 Enjeux sociaux.....	9
2.2.3 Enjeux environnementaux.....	9
2.3 Présentation des partenaires.....	10
2.3.1 Partenaire 1 : TERA Environnement.....	10
2.3.2 Partenaire 2 : ECOMAT.....	10
2.3.3 Partenaire 3 : ASCOPARG.....	10
2.3.4 Partenaire 4 : DIR-CE :.....	11
2.4 Synergie du partenariat.....	11
3. PRINCIPAUX RESULTATS.....	12
3.1 Etude des performances photocatalytiques en laboratoire (tâche 1).....	12
3.1.1 Protocole.....	12
3.1.2 Résultats.....	13
3.1.3 Conclusion.....	15
3.2 Préparation de la zone d'étude in situ (tâche 2).....	15
3.2.1 Sélection de la zone d'étude.....	15
3.2.2 Configuration de terrain.....	16
3.2.3 Schéma d'enduction.....	17
3.2.4 Déroulement de la tâche 2.....	17
3.3 Etude in situ (tâche3).....	18
3.3.1 Stratégie de mesure.....	18
3.3.2 Mesure des NO _x en continu.....	19
3.3.3 Echantillonnage passif.....	23
3.4 Réacteur in situ.....	35
3.4.1 Protocole.....	35
3.4.2 Résultats.....	36
3.4.3 Conclusion.....	37
3.5 Analyses complémentaires.....	38
3.5.1 Titane dans l'aérosol atmosphérique.....	38
3.5.2 Titane et nitrates dans l'eau de ruissellement.....	38
4. CONCLUSIONS.....	39
5. COMMUNICATION.....	40

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Source ASCOPARG, Année 2006, version 2008-3	7
Figure 2 : Principe de l'oxydation photocatalytique des COV	8
Figure 3 : le marché mondial de la photocatalyse (document FFP).....	9
Figure 4 : Schéma de principe de l'expérience en laboratoire	13
Figure 5 : Propriété d'oxydation photocatalytique du toluène en laboratoire par le revêtement Baticline.	14
Figure 6 : Propriété d'oxydation photocatalytique des NO _x en laboratoire par le revêtement Baticline.	14
Figure 7 : zone d'étude.....	15
Figure 8 : Cartographie de la concentration de NO ₂ au niveau de l'agglomération grenobloise.	16
Figure 9 : description et exemple de structure du support sens Lyon → Chambéry	16
Figure 10 : description de la structure du support sens Chambéry → Lyon.....	17
Figure 11 : schéma d'enduction	17
Figure 12 : opération de préparation des supports (20/07/2009)	18
Figure 13 : Analyseurs de NO _x en continu.....	19
Figure 14 : Décours temporel de la concentration des NOX enregistrée au niveau de la section Témoin..	20
Figure 15 : Comparaison des profils de concentration de NO et de NO ₂ enregistrée au niveau de la section Témoin et Traitée.....	21
Figure 16 : Comparaison des concentrations moyennes de NO et NO ₂ enregistrées au niveau de la section Témoin et Traitée au cours des 2,5 mois de mesure.	21
Figure 17 : Corrélation entre la concentration quart-horaire enregistrée au niveau de la section Témoin et de la section Traitée au cours des 2,5 mois de mesure pour le NO et le NO ₂	22
Figure 18 : préleveur Ogawa pour les NO _x	23
Figure 19 : préleveur Radiello pour les composés carbonylés.....	23
Figure 20 : préleveur Radiello pour les autres COV	24
Figure 21 : emplacement des points d'échantillonnage	24
Figure 22 : répartition des points d'échantillonnage dans chaque zone centrale	25
Figure 23 : ensemble des résultats d'analyses des NO _x de la campagne 1	25
Figure 24 : principaux résultats d'analyses des composés carbonylés de la campagne 1.....	26
Figure 25 : principaux résultats d'analyses des COV autres de la campagne 1.....	26
Figure 26 : Moyenne des concentrations en NO déduites de la campagne 2.....	28
Figure 27 : Moyenne des concentrations en NO ₂ déduites de la campagne 2.	28
Figure 28 : Moyenne des concentrations en NO _x déduites de la campagne 2.....	29
Figure 29 : Moyennes des concentrations en acétone déduites de la campagne 2.....	29
Figure 30 : Moyennes des concentrations en butanal déduites de la campagne 2.	30
Figure 31 : Moyennes des concentrations en acétaldéhyde déduites de la campagne 2.	30
Figure 32 : Moyennes des concentrations en formaldéhyde déduites de la campagne 2.....	31
Figure 33 : Moyennes des concentrations en toluène déduites de la campagne 2.	31
Figure 34 : Moyennes des concentrations en pentane, 2-méthyle déduites de la campagne 2.	32
Figure 35 : Moyennes des concentrations en hexane déduites de la campagne 2.....	32



Technologies, Expertises et Recherches Analytiques en Environnement

SARL au capital de 20000 €
Siret 438 590 390 00052 (RCS GRENOBLE) – APE 7490 B

Figure 36 : Moyennes des concentrations en propane, 2-ethoxy 2-méthyle déduites de la campagne 2.....	33
Figure 37 : Moyennes des concentrations en benzène déduites de la campagne 2.....	33
Figure 38 : Moyennes des concentrations en heptane déduites de la campagne 2.....	34
Figure 39 : photo du dispositif expérimental	35
Figure 40: concentration en NO _x lors de l'expérience avec réacteur in situ.....	36
Figure 41: Concentrations de NO _x mesurées et simulées lors d'illumination UV dans le réacteur in situ.....	37
Figure 42 : préleveur Partisol 2000.....	38
Figure 43 : système de collection des eaux de ruissellement.....	38

N° d'affaire TERA : 09-RD-1231

Commande Client N° : 0941C0978 - 09 018742 01

Siège Social : TERA Environnement
628 rue Charles de Gaulle - 38926 CROLLES Cedex
Téléphone : 04.76.92.10.11 – Fax : 04.76.90.85.24



Technologies, Expertises et Recherches Analytiques en Environnement

SARL au capital de 20000 €
Siret 438 590 390 00052 (RCS GRENOBLE) – APE 7490 B

1. RESUME

Le projet ECO Coating a permis la réalisation, sur une portion de la Rocade Sud de Grenoble, d'un démonstrateur visant à étudier l'effet sur la pollution atmosphérique de revêtements à propriétés photocatalytiques.

Les espèces ciblées sont les oxydes d'azote (NO_x) et les composés organiques volatils (COV) dont les composés carbonylés.

L'effet des revêtements photocatalytiques est interprété au regard de la comparaison entre les valeurs de concentrations des contaminants étudiés entre une zone traitée et deux zones de référence (non traitées). Au cours du projet, des mesures en continu des NO_x au niveau d'une zone de référence et de la zone traitée ont été réalisées sur 2 mois ; deux campagnes (1 et 3 jours) d'échantillonnage passif des NO_x et COV en plusieurs points des différentes zones étudiées ont également été menées.

Les résultats des différentes mesures obtenues sur le terrain ne montrent pas d'effet significatif des revêtements photocatalytiques utilisés pour cette étude. La fonction photocatalytique de ceux-ci a cependant été mise en évidence par des expériences menées en laboratoire et sur le terrain en amplifiant le rayonnement solaire et canalisant l'effluent.

2. INTRODUCTION

2.1 Contexte

La pollution anthropique de l'atmosphère est maintenant un enjeu de société majeur. A ce titre un certain nombre de polluants sont particulièrement étudiés en particulier dans le contexte d'une pollution liée au trafic automobile. Dans cette catégorie de polluant nous avons en particulier retenu deux familles de composés¹ :

- La famille des Composés Organiques Volatils (COV) regroupe des molécules telles que le benzène et le toluène. Le trafic routier est une source importante de COV. Leur impact sanitaire est avéré. Le benzène, polluant dont la surveillance est réglementée, présente notamment des risques d'effets mutagènes et cancérogènes.

- Le terme « oxydes d'azote » désigne le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂). Ces composés sont principalement émis lors des phénomènes de combustion et le trafic routier représente la source prépondérante de NO_x (Cf figure 1). Le NO₂ est considéré comme toxique, et sa surveillance est réglementée. A forte concentration, le NO₂ est un gaz toxique et irritant pour les yeux et les voies respiratoires, chez les asthmatiques, il augmente la fréquence et la gravité des

¹ Il convient de noter que les particules en suspension (PM) dont les niveaux sont extrêmement préoccupants dans les zones de proximité du trafic ne sont pas susceptibles d'être affectées par la photocatalyse et ne sont donc pas incluses dans le projet.

crises. Les zones situées à proximité d'axes de transport routiers importants sont en situation de dépassement chronique des valeurs réglementaires concernant le NO₂.

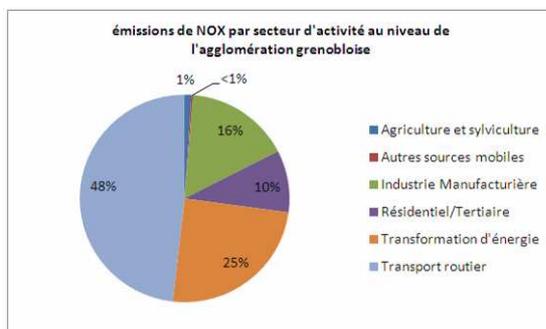


Figure 1 : Source ASCOPARG, Année 2006, version 2008-3

Les revêtements étudiés au travers de ce projet, ont la particularité de posséder des propriétés photocatalytiques qui leur confèrent la capacité de détruire un certain nombre de polluants atmosphériques dont ceux ciblés dans ce travail, c'est-à-dire d'épurer l'air sans stockage de déchets.

La photocatalyse est un phénomène naturel dans lequel un matériau, appelé photocatalyseur, génère des espèces réactives conduisant à la minéralisation totale des composés présents à sa surface, grâce à l'action de la lumière, sans se dégrader lui-même.

Le phénomène a été mis en évidence au début des années 70 sur le photocatalyseur TiO₂. Son étude est restée cantonnée dans le domaine de la recherche pendant plusieurs années. Cependant, ces recherches ont mis en lumière de nombreuses applications potentielles de la photocatalyse dans le domaine de l'environnement et des surfaces autonettoyantes. C'est ainsi qu'apparurent au Japon, au début des années 90, les premières applications utilisant le principe de la photocatalyse.

Le dioxyde de titane, est un semi-conducteur. La valeur de la bande interdite de ses formes cristallographiques se situe aux alentours de 3 eV. Ainsi, lorsque le TiO₂ est soumis à une illumination UV (voire figure 2), l'énergie des photons étant supérieure à la bande interdite, des paires électron-trou sont formées. Les porteurs de charge ainsi créés peuvent, s'ils ne se recombinent pas, être piégés par le titane ou les groupements hydroxyles de surface. En présence de l'oxygène (O₂) et de la vapeur d'eau (H₂O) de l'air, les porteurs piégés forment alors des radicaux libres OH• et HO₂• qui sont des espèces très oxydantes, susceptibles de dégrader tout polluant organique de formule générale C_xH_yO_z en CO₂ et H₂O.

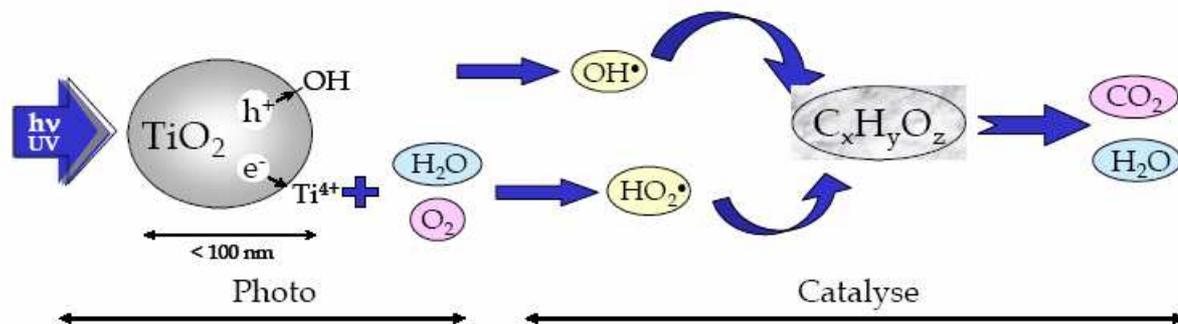


Figure 2 : Principe de l'oxydation photocatalytique des COV

Ce mécanisme a pour conséquence que la pollution organique (e.g. COV) présente dans l'atmosphère est potentiellement diminuée sans génération de déchets. De plus, certains revêtements photocatalytiques ont également une action destructive sur les oxydes d'azote.

2.2 Objectifs et enjeux

L'objectif du projet ECO Coating est d'évaluer les propriétés dépolluantes des revêtements à propriétés photocatalytiques Baticline et Vercline, commercialisés par la société ECOMAT, pour des surfaces extérieures, vis-à-vis de la contamination organique (COV) et des oxydes d'azote (NO_x).

Les enjeux liés à ce projet sont de plusieurs ordres

2.2.1 Enjeux Economiques

Aujourd'hui la photocatalyse a fait son entrée dans de très nombreux secteurs industriels. Selon la Fédération Française de Photocatalyse (FFP, créée en avril 2006), les technologies basées sur ce principe s'insèrent au cœur de multiples applications industrielles et grand public déjà mises en place sur le marché : la purification de l'air, l'élimination des odeurs, les revêtements autonettoyants de surfaces (vitrage, sol, mur, toiture), la protection de l'environnement urbain, notamment dans le domaine routier et des immeubles.

Toujours selon la FFP, et d'après des chiffres du ministère de l'économie du Japon, le marché mondial de la photocatalyse s'élèverait à un milliard d'euros et celui de l'Europe à quelques centaines de millions d'euros (Figure 3).

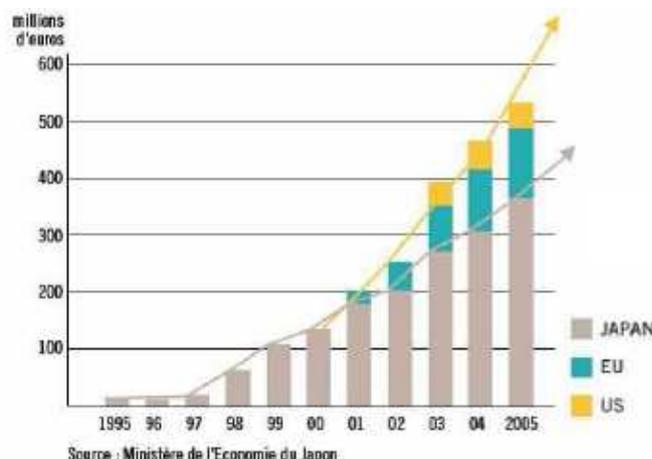


Figure 3 : le marché mondial de la photocatalyse (document FFP)

La photocatalyse est également citée dans le rapport du Ministère de l'Industrie portant sur « les technologies clés 2010 » comme l'une des technologies porteuses pour le développement économique de la France.

2.2.2 Enjeux sociaux

A travers ce projet, la société Ecomat cherche à identifier le bon environnement technologique et économique qui pourrait guider ses futurs choix d'implantation d'une unité de production. Il y a donc un enjeu majeur en termes de création d'emploi sur la filière des "cleantech" identifiée comme une source majeure de développement d'activités à moyen et long terme.

2.2.3 Enjeux environnementaux

Outre les économies d'eau et de solvant induites par les capacités auto-nettoyantes des revêtements photocatalytiques, le potentiel en matière de dépollution de l'air apparaît prometteur aux vues des premiers tests effectués en laboratoire. Une expérimentation sur le terrain permettra de mesurer concrètement l'impact sur la qualité de l'air avoisinant les zones testées. Les possibilités d'un déploiement à plus grande échelle seront donc ensuite évaluées afin de proposer une solution à un problème prioritaire de santé publique.

Le choix de la localisation du démonstrateur au cœur de l'agglomération grenobloise est en synergie avec l'engagement fort des collectivités locales (ville de Grenoble et la Métro) dans des politiques de soutien aux activités cleantech (aide aux éco-activités) et de lutte contre la pollution atmosphérique (Plan Climat, Plan de Protection de l'Atmosphère et Plan de Déplacement Urbain).



Technologies, Expertises et Recherches Analytiques en Environnement

SARL au capital de 20000 €
Siret 438 590 390 00052 (RCS GRENOBLE) – APE 7490 B

2.3 Présentation des partenaires

Autour de cette thématique et dans le cadre de l'appel à projet INNOV'R 2009, TERA Environnement c'est entouré des compétences nécessaires et complémentaires afin de répondre aux objectifs fixés.

2.3.1 Partenaire 1 : TERA Environnement

TERA Environnement assure la coordination du projet. Il s'agit d'une SARL créée en juin 2001 suite à l'essai d'un laboratoire de recherche de l'Université Joseph Fourier de Grenoble, spécialisée dans l'analyse des contaminations chimiques dans différentes matrices (gaz, eau, sols, produits chimiques, matériaux, surfaces) avec des matériels performants (salle blanche de 225m², pilotes de tests, chromatographes et spectromètres de masse, ICP-MS, ICP-OES...) et pour tous les domaines d'activité : ultra-propreté, environnement, qualité de l'air intérieur, atmosphères de travail, industries.

La contamination moléculaire aéroportée et la photocatalyse sont deux spécialités de l'entreprise. TERA Environnement participe activement aux travaux de normalisation de l'AFNOR :

- Commission X44B - Technologie des salles propres - depuis avril 2005,
- Présidence de la commission B44A – Photocatalyse - depuis sa création en mai 2007.
- Présidence du comité technique Européen TC386 – Photocatalysis – depuis sa création en novembre 2008.

TERA Environnement développe et commercialise par ailleurs du matériel et des accessoires relatifs aux prélèvements d'air et de gaz.

2.3.2 Partenaire 2 : ECOMAT

Ecomat est une société créée pour importer et vendre en France des produits photocatalytiques et qui a initié sa collaboration en 2005 avec la société PMI (photocatalytique materiel inc) propriété du professeur Shig Kasu Kato. Les premières années l'activité principale de la société a été de développer des produits innovants. Depuis octobre 2009, S. Rizzi est l'actionnaire principale d'Ecomat et S. Kato est également entré dans le capital.

La gamme de produits commercialisée par Ecomat se compose aujourd'hui de Baticline et Vercline qui ont les caractéristiques suivantes : auto-nettoyant, anti-moisissures, dépolluant de l'atmosphère. Au Japon, en Italie, en France plusieurs bâtiments ont été traités depuis 1998 notamment ceux des sociétés suivantes : Toyota, FAO, Axa, MMA, Dumez.

2.3.3 Partenaire 3 : ASCOPARG

L'ASCOPARG, Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), a pour mission la surveillance et l'information sur la qualité de l'air dans l'agglomération grenobloise et le sud-Isère. L'association est membre d'ATMO Rhône-Alpes GIE, qui regroupe les AASQA des

N° d'affaire TERA : 09-RD-1231

Commande Client N° : 0941C0978 - 09 018742 01

Siège Social : TERA Environnement
628 rue Charles de Gaulle - 38926 CROLLES Cedex
Téléphone : 04.76.92.10.11 – Fax : 04.76.90.85.24

départements de l'Isère, du Rhône, de la Loire, de la Drôme et de l'Ardèche et permet une mutualisation de moyens humains et techniques.

Surveiller la qualité de l'air est la première mission des AASQA :

Elle repose sur un dispositif de mesures agrégées provenant de trois types de sources :

- Le suivi permanent : des sites fixes de référence, dont l'installation est pérenne, assurent un suivi en temps réel 24h/24 des taux de pollution. Ces sites permettent de diffuser une information permanente, de déclencher des procédures d'alerte en cas de besoin, de vérifier le respect de la réglementation et de déterminer une tendance (baisse, stabilité ou hausse des niveaux de pollution).

- Des campagnes de mesures : elles permettent d'assurer une surveillance sur d'autres points du territoire, en complément des sites de référence, de vérifier l'efficacité des plans réglementaires, d'améliorer les connaissances dans des domaines tels que l'air intérieur, les pesticides, les dioxines, etc.

- Des modèles numériques : ils offrent la possibilité de cartographier la pollution sur l'ensemble du territoire de compétences, mais également de faire de la prévision à court terme et des perspectives à moyen et long terme, selon des scénarii socio-économiques, des modifications attendues en termes de transport et d'urbanisme, etc.

2.3.4 Partenaire 4 : DIR-CE :

Pour accompagner la décentralisation de 2004, l'Etat a entrepris une réorganisation de son activité routière. Avant le 1er nov 2006, les routes nationales étaient gérées par les DDE. Désormais, 11 directions interdépartementales des routes exploitent par itinéraire le réseau national non concédé.

La DIR-CE exploite, entretient et modernise 1233 km de routes nationales dont 40% sont des 2x2 ou 2x3 voies.

2.4 Synergie du partenariat

Ce projet vise à répondre à une préoccupation d'ordre sociétal. Aussi nous nous sommes efforcés de réunir autour de cette problématique l'ensemble des partenaires nécessaires à la réussite du projet :

- ECOMAT est la société qui commercialise les revêtements photocatalytiques étudiés dans ce projet. Elle est responsable de la fabrication des échantillons pour l'étude de laboratoire, de la préparation et de l'enduction des supports (murs et vitres) pour l'étude de terrain.

- La DIR-CE est responsable du site. Son implication est fondamentale dans le cadre du projet pour la phase de préparation du site mais également lors des campagnes de prélèvements sur le terrain. Elle assure à la fois la sécurité et la logistique.

- ASCOPARG apporte au projet sa connaissance théorique de la physico-chimie de l'atmosphère et son expérience des études de terrain. En outre, ASCOPARG est responsable de la mesure en continu du NO et du NO₂ et de leur comparaison entre zone traitée et non traitée.



Technologies, Expertises et Recherches Analytiques en Environnement

SARL au capital de 20000 €
Siret 438 590 390 00052 (RCS GRENOBLE) – APE 7490 B

la résolution temporelle des enregistrements obtenus est très importante : 15 minutes pour les enregistrements usuels jusqu'à 1 minute sur une courte période. En revanche, nous ne disposons que de deux analyseurs l'un étant positionné dans la zone traitée et l'autre dans une zone de référence.

- TERA Environnement coordonne le projet. La société mène par ailleurs l'étude en laboratoire sur les supports fournis par ECOMAT, et déploie des préleveurs passifs sur le terrain afin d'étudier le comportement des revêtements photocatalytiques vis-à-vis de contaminants organiques (composés carbonylés et autres COV) et inorganiques (NO_x). L'utilisation de tels supports implique une résolution temporelle faible (1/2 journée) mais leur facilité d'utilisation combinée avec un coût de revient relativement faible permet d'investiguer les concentrations en polluants sur un grand nombre de points de mesure répartis entre zone traitée et de référence.

Ainsi, les partenaires impliqués dans le projet ECO COATING représentent un consortium particulièrement cohérent vis-à-vis des objectifs de ce projet.

Ajoutons par ailleurs une forte implication de la Région Rhône-Alpes et de l'ADEME qui ont financé ce projet ainsi que des collectivités territoriales : Grenoble Alpes Métropole, le Conseil Général de l'Isère et la Ville de Grenoble, ce qui dénote d'un fort intérêt des pouvoirs publics pour la problématique traitée dans ce projet.

3. PRINCIPAUX RESULTATS

3.1 Etude des performances photocatalytiques en laboratoire (tâche 1)

3.1.1 Protocole

Il s'agit de tester les propriétés épuratives du revêtement Baticline vis à vis de la contamination gazeuse : NO_x et toluène, dans des conditions maîtrisées (débit et concentration de l'effluent, irradiation).

Le schéma de principe de cette expérience est le suivant :

N° d'affaire TERA : 09-RD-1231

Commande Client N° : 0941C0978 - 09 018742 01

Siège Social : TERA Environnement
628 rue Charles de Gaulle - 38926 CROLLES Cedex
Téléphone : 04.76.92.10.11 – Fax : 04.76.90.85.24

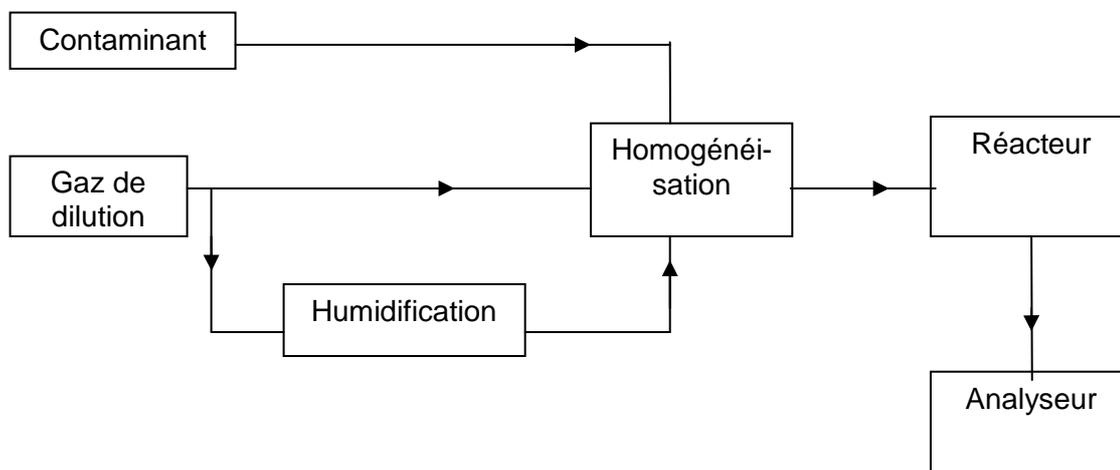


Figure 4 : Schéma de principe de l'expérience en laboratoire

- Le réacteur est un cylindre de quartz de 22 cm de diamètre et de 15 cm de haut.
- L'arrivée d'air est éclatée en 5 point de manière à tendre vers un réacteur parfaitement agité
- Le débit à l'intérieur du réacteur est assuré par l'analyseur lui même :
 - 120 ml/min dans le cas du toluène
 - 600 ml/min dans le cas des NO_x
- La concentration en polluant est gérée en ajustant un taux avec un gaz propre :
 - Air dans le cas du toluène
 - N₂ dans le cas des NO_x
- L'irradiation de l'échantillon est réalisée par une lampe Osram UltraVitalux de 300 Watts.
- Le suivi en continu de la concentration est effectué :
 - par GC-FID dans le cas du toluène
 - par chimiluminescence dans le cas des NO_x

3.1.2 Résultats

En ce qui concerne les essais par rapport au toluène la concentration ciblée est de quelques dizaines de ppbV (10⁻⁹ l/l) afin d'être représentatif des concentrations atmosphériques en zone de trafic. La concentration obtenue est de 10 ppbV

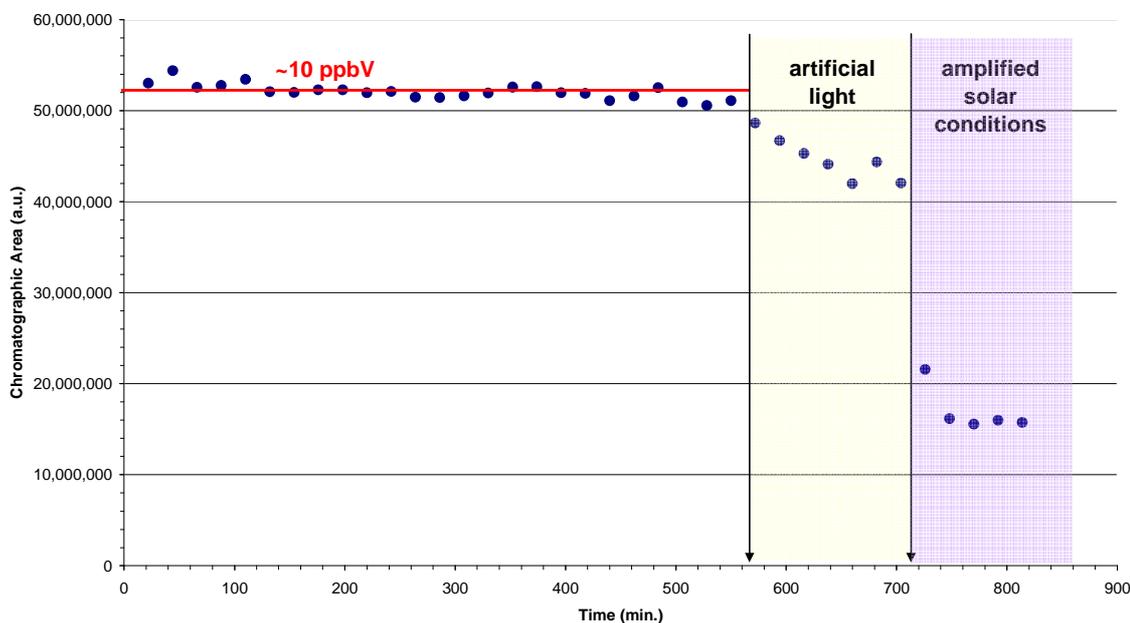


Figure 5 : Propriété d'oxydation photocatalytique du toluène en laboratoire par le revêtement Baticline.

L'étude en réacteur vis-à-vis de l'épuration des NO_x a été menée avec comme concentrations initiales : 350 ppbV de NO et 250 ppbV de NO₂.

Une période de 70h environ a été consacrée à l'adsorption des composés par l'échantillon (passage de l'effluent contaminé dans le réacteur mais sans irradiation). Ensuite le graphe ci-dessous décrit les variations de la composition de l'effluent en sortie de réacteur sous irradiation artificielle.

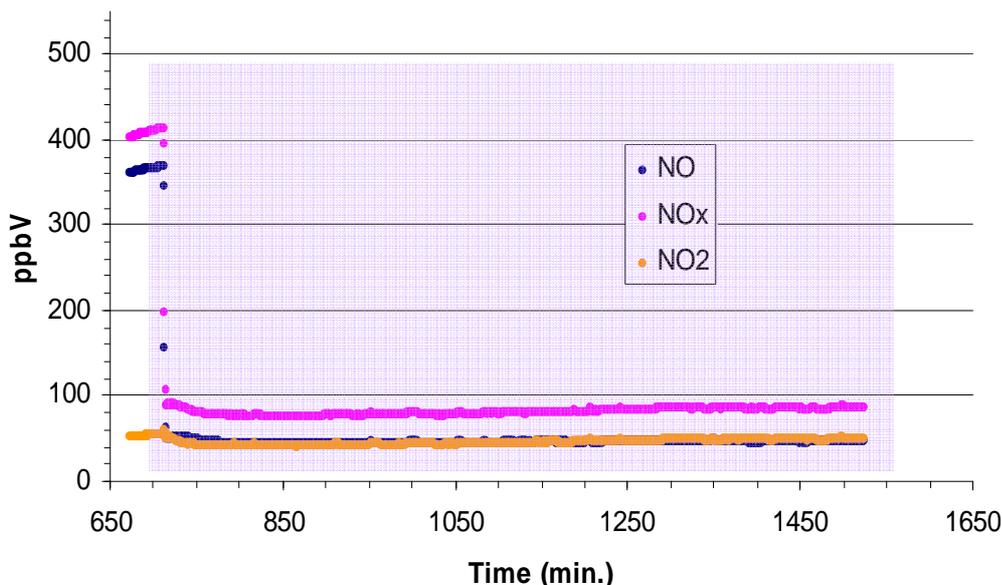


Figure 6 : Propriété d'oxydation photocatalytique des NO_x en laboratoire par le revêtement Baticline.

3.1.3 Conclusion

On observe que le toluène est dégradé dans le réacteur à hauteur d'environ 70% sous irradiation.
En ce qui concerne les NO_x :

- 90% du NO est réduit lors de l'allumage de la lampe
- Au total 80% du NO₂ est également abattu en présence de l'irradiation, mais nous constatons que la réduction est de 70% environ en l'absence de source UV. Une part importante de l'épuration peut donc être attribuée à l'adsorption par le support.

3.2 Préparation de la zone d'étude in situ (tâche 2)

3.2.1 Sélection de la zone d'étude

Il s'agit d'une portion de la Rocade Sud située entre les échangeurs 4 et 2 de cet axe (figure 7).
En 2007, la moyenne le trafic dans cette zone était en moyenne de 82000 véhicules/jour.



Figure 7 : zone d'étude

A titre d'illustration notons par exemple que le site choisi pour l'expérimentation présente des concentrations de NO₂ très supérieures au seuil réglementaire fixé à 40 µg/m³ (moyenne annuelle) (cf. figure 8).



Figure 8 : Cartographie de la concentration de NO₂ au niveau de l'agglomération grenobloise. Moyenne annuelle année 2008 (µg/m³).

3.2.2 Configuration de terrain

La zone est bordée de chaque côté ainsi que sur le terreplein central de murs anti bruits. Sur certaines portions, le mur est lui même surplombé d'un vitrage (figure 9). Au total l'ouvrage est long d'environ 520m et mesure entre 2.10 et 2.80m de haut.

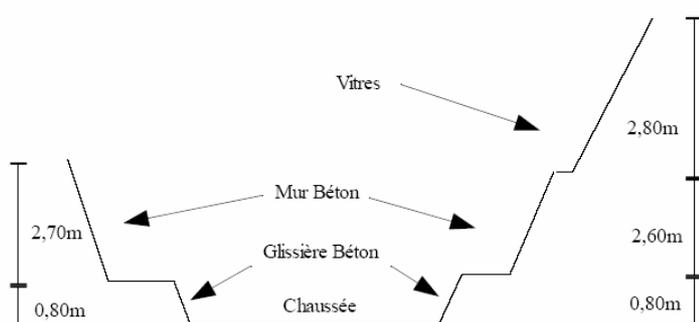


Figure 9 : description et exemple de structure du support sens Lyon → Chambéry

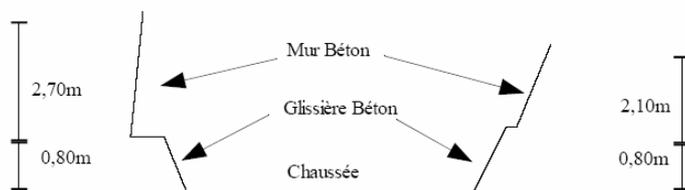


Figure 10 : description de la structure du support sens Chambéry → Lyon

3.2.3 Schéma d'enduction

Initialement il était prévu d'enduire les 4 murs au centre de la zone d'étude.

Lors de la phase d'enduction une erreur a été commise et finalement les zones traitées ont été disposées de la manière présentée en rouge sur la figure 11. Les marques vertes délimitent quant à elles la zone.

Etant donné que l'ensemble du matériel de prélèvement

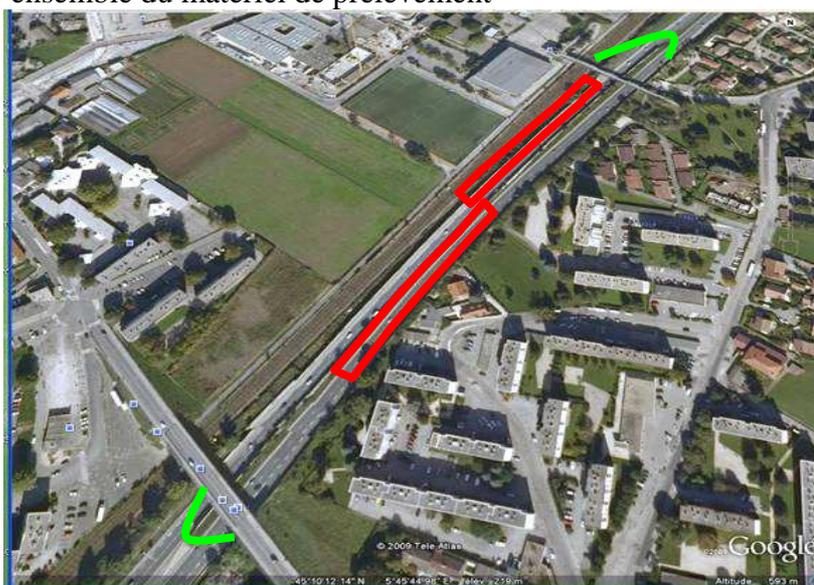


Figure 11 : schéma d'enduction

3.2.4 Déroulement de la tâche 2

La météo et les conditions d'application on rendu la tâche d'enduction plus longue que prévu.

Les étapes suivantes ont été réalisées :

- Nettoyage des surfaces au karcher
- Dévégétalisation des portions de mur à traiter
- Enduction de la couche primaire
- Enduction des revêtements photocatalytiques

Finaleme nt 10 nuits et 2 opérateurs ont été nécessaires au traitement de d'environ 2000 m² de murs en bétons et 425 m² de vitrages.



Figure 12 : opération de préparation des supports (20/07/2009)

3.3 Etude in situ (tâche3)

3.3.1 Stratégie de mesure

- Comparaison section « Traitée » VS section « Témoin »

L'évaluation in situ des propriétés dépolluantes des revêtements à propriétés photocatalytiques Baticline et Vercline repose sur la comparaison des concentrations de polluants mesurées simultanément au niveau de la section Traitée et de la section non traitée (ou Témoin) de la chaussée extérieure (à l'est). Outre la présence ou l'absence de revêtements photocatalytiques, les deux sections sont strictement identiques en terme d'émissions de polluants (trafic routier identique) et de topographie. Ainsi, toute différence de concentration enregistrée peut être attribuée à la présence des revêtements.

En outre, la vitesse et la direction du vent ont été mesurées en continu au cours de la campagne de mesures grâce à anémomètre sonique afin d'évaluer les possibilités de transport de masse d'air d'un site à l'autre.

- Deux approches métrologiques complémentaires
 - Mesure en continu par analyseurs automatiques d'oxydes d'azotes (NO_x). Cette approche permet de connaître la concentration en NO et NO₂ à haute résolution temporelle, mais le coût et la difficulté technique de sa mise en œuvre ne permet de réaliser que peu de points de mesure.
 - Mesure par échantillonneurs passifs. Cette méthode permet d'évaluer la concentration moyenne de certains polluants au cours d'une période d'exposition longue (de quelques

heures à plusieurs jours). La résolution temporelle est donc très inférieure à celle de l'analyseur en continu, mais cette approche relativement peu onéreuse et simple à mettre en œuvre permet de multiplier les points de mesures et le nombre de polluants investigués.

3.3.2 Mesure des NO_x en continu

- Matériel et méthodes

Dispositif métrologique et période de mesure

Les concentrations de NO et NO₂ sont mesurées simultanément au niveau du milieu de la section Traitée et du milieu de la section Témoin de la chaussée extérieure (à l'est) à l'aide de deux analyseurs de NO_x en continu (MEGATEC - 42C). Le pas de temps de la mesure est de 15 min. Les valeurs de concentration sont transmises à la base de données d'ASCOPARG via une station d'acquisition et un modem GSM. Chaque analyseur est installé dans une cabine climatisée implantée à l'arrière du mur antibruit. La ligne d'échantillonnage traverse le mur et l'air à analyser est aspiré du côté de la chaussée à 10 cm de la surface du mur et à 1,5 m au dessus de la voie (correspondant aux points AII2 et BII2 investigués par échantillonneurs passifs). La campagne de mesure a duré 2,5 mois (du 29/09/2009 au 15/12/2009).

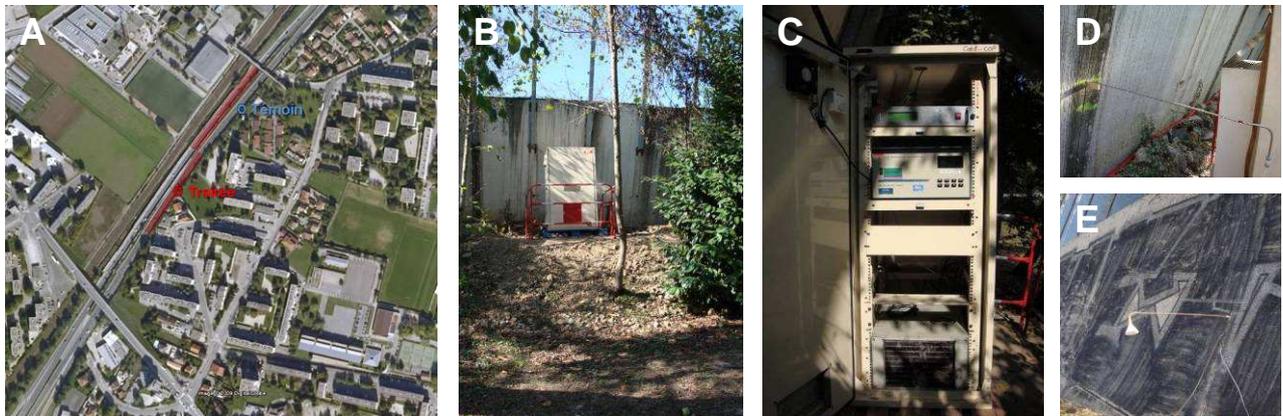


Figure 13 : Analyseurs de NO_x en continu. A. Localisation des analyseurs de NO_x en continu. La position des deux analyseurs est marquée par un hexagone. Les voies bordées par des murs antibruit traités sont illustrées en rouge.

B. Vue extérieure de la cabine de mesure. C. Analyseur de NO_x dans la cabine. D. Ligne de prélèvement côté analyseur. E. Extrémité de la ligne de prélèvement côté chaussée (pendant la période de mesure l'extrémité de la ligne se trouve à 10 cm du mur).

Test d'inter comparaison préliminaire

N° d'affaire TERA : 09-RD-1231

Commande Client N° : 0941C0978 - 09 018742 01

Siège Social : TERA Environnement
628 rue Charles de Gaulle - 38926 CROLLES Cedex
Téléphone : 04.76.92.10.11 – Fax : 04.76.90.85.24

Avant d'être implanté sur le site d'étude, la capacité des deux analyseurs à fournir les mêmes mesures lorsqu'ils sont soumis aux mêmes concentrations (inter comparabilité) a été évaluée pendant 10 jours. L'écart relatif entre les deux analyseurs est de 0,2% pour le NO et de 5% pour le NO₂. Ainsi, un abattement des concentrations NOX lié au revêtement photocatalytique qui serait inférieur à ces valeurs ne pourrait pas être détecté compte tenu de l'incertitude de mesure.

- Résultats de la mesure des NO_x en continu

Les profils temporels de concentration de NO_x sont typiques de la proximité trafic

Le profil temporel de concentration de NO_x enregistré aux abords de la rocade sud est typique des zones de proximité du trafic routier : amplitude fortement corrélée au trafic routier (pic quotidien marqué, diminution de l'amplitude durant le week-end), amplitude élevée ([NO]_{max} = 642 ppb ; [NO]_{moy} = 97 ppb ; [NO₂]_{max} = 144 ppb ; [NO₂]_{moy} = 44 ppb), et rapport NO/NO_x très élevé (NO/NO_x = 0,7 ; Figure 14).

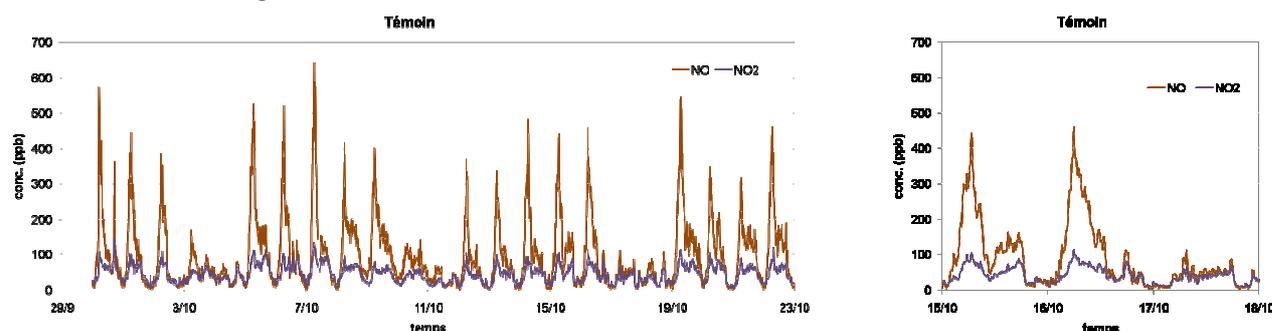


Figure 14 : Décours temporel de la concentration des NOX enregistrée au niveau de la section Témoin. Gauche : exemple d'un mois de mesure. Droite : zoom du jeudi 15/10 au samedi 17/10. Pas de temps mesure : 15 mn.

Comparaison section Témoins VS section Traitée

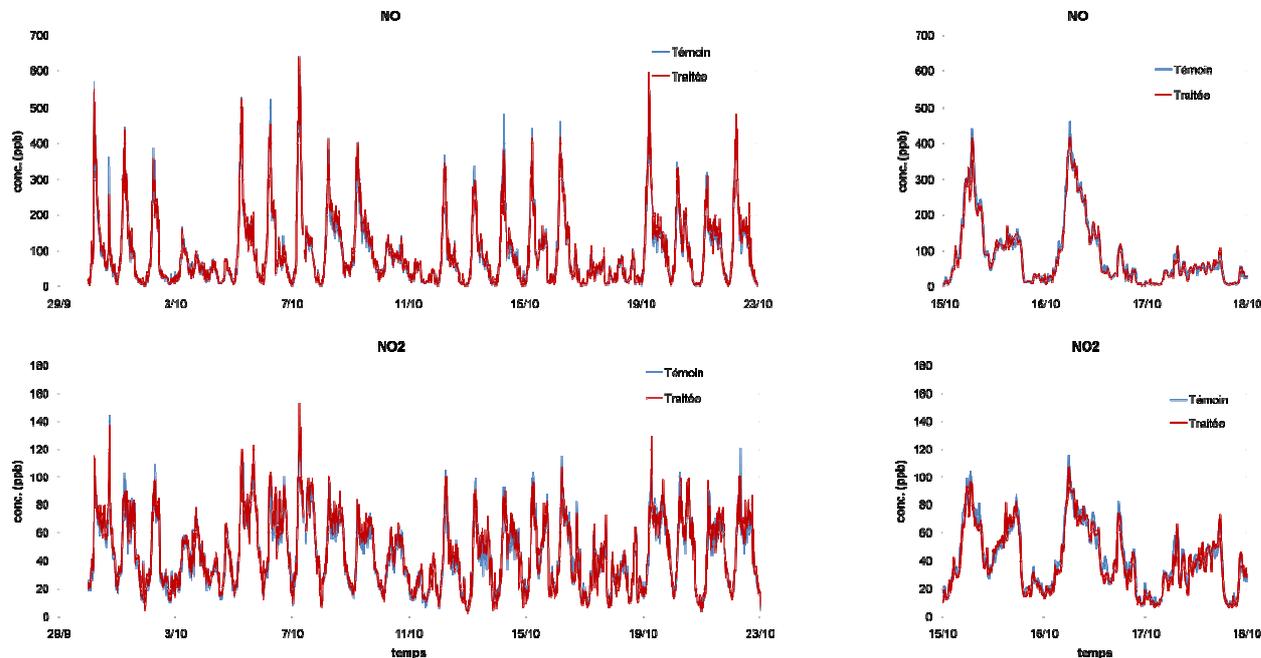


Figure 15 : Comparaison des profils de concentration de NO et de NO₂ enregistrée au niveau de la section Témoin et Traitée. Gauche : exemple d'un mois de mesure (seul un mois de mesure est présenté pour des raisons de lisibilité). Droite : zoom du jeudi 15/10 au samedi 17/10. Pas de temps de la mesure : 15 mn.

En première approche, une étude visuelle des décours temporels de concentration des NO_x (Figure 15) n'indique pas de différence entre la section Traitée et Témoin suggérant que les revêtements à propriétés photocatalytiques testés n'ont pas la capacité de réduire de manière importante les NO_x dans le contexte du projet.

L'analyse statistique des valeurs numériques de concentration confirme ce constat préliminaire. L'étude des moyennes de concentrations sur l'ensemble de la période de mesure montre qu'il n'y a pas d'effet global mesurable de la présence du traitement photocatalytique sur la concentration des NO_x dans le contexte de l'étude (Figure 16).

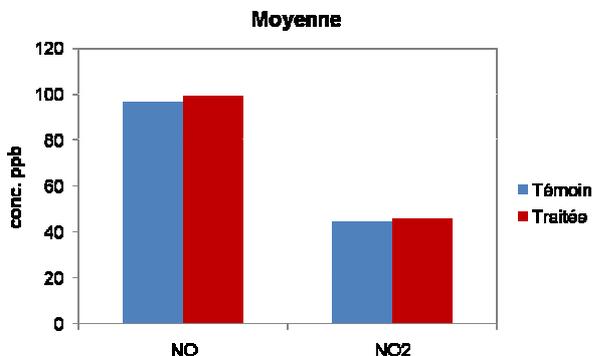


Figure 16 : Comparaison des concentrations moyennes de NO et NO₂ enregistrées au niveau de la section Témoin et Traitée au cours des 2,5 mois de mesure.

Une analyse plus détaillée, exploitant la haute résolution temporelle des analyseurs ne permettent pas non plus de mettre en évidence d'effet du traitement photocatalytique sur les concentrations de NO_x. En effet, l'analyse de l'ensemble des valeurs quart-horaires enregistrées confirme que la concentration de NO_x (que ce soit le NO ou le NO₂) de la zone Traitée est égale à celle de la zone Témoin pour chaque valeur individuelle et ne connaît pas de modulation temporelle forte qui aurait pu ne pas s'exprimer dans la moyenne (Figure 17 ; la dispersion du nuage de point est le reflet de l'incertitude de mesure caractérisée dans la phase d'intercomparabilité préliminaire). Afin de maximiser les chances de mettre en évidence un effet du traitement photocatalytique, le même type d'analyse de corrélation a été réalisé sur la base des données correspondant aux heures où le rayonnement solaire ultra violet est maximum, mais aucune différence significative n'a, là non plus, été montrée entre la section Traitée et Témoin (résultats non présentés).

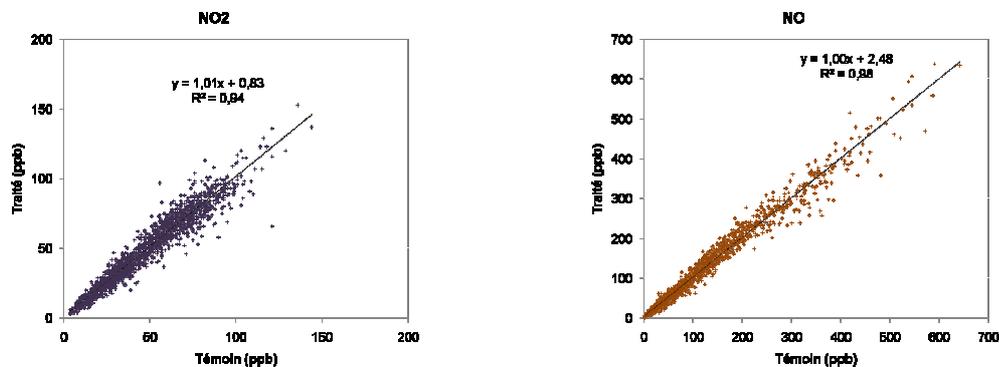


Figure 17 : Corrélation entre la concentration quart-horaire enregistrée au niveau de la section Témoin et de la section Traitée au cours des 2,5 mois de mesure pour le NO et le NO₂.

Conclusion

Aucun effet du traitement photocatalytique sur les concentrations de NO ou de NO₂ n'a été mis en évidence dans l'air ambiant. Au cours de la période de mesure, des conditions météorologiques contrastées ont été rencontrées, notamment en termes de rayonnement solaire et d'humidité relative (deux paramètres affectant l'efficacité des réactions photocatalytiques), cependant même lorsque des conditions favorables à la photocatalyse étaient réunies, aucun abattement de NO_x n'a pu être constaté.

Il convient de noter que deux facteurs sont susceptibles d'avoir entraîné une sous estimation de l'effet d'abattement des NO_x au niveau de la section traitée. Premièrement, la présence de revêtement photocatalytique sur les murs de la chaussée intérieure, en face de la section « Témoin » où se déroulaient les mesures, aurait pu être à l'origine d'une réduction des concentrations NO_x mesurées. Néanmoins, compte tenu de la hauteur du mur séparant les deux chaussées et de la hauteur de mesure, cet effet est jugé non significatif.

Deuxièmement, le mesure de la direction du « vent » au bord de la chaussée, indique que le déplacement des véhicules entraîne un mouvement continu de masses d'air dans le sens de la circulation, or la section « Témoin » se trouve en aval de la section « Traitée », ainsi une diminution des NO_x au niveau de la section « Traitée » pourrait se propager au niveau de la

section « Témoin » et diminuer faiblement la différence attendue entre les concentrations enregistrées au niveau de chacune des deux sections. Ces deux explications, ne doivent pas être négligées, mais elles ne remettent en aucun cas en question le constat que le traitement mis en œuvre ne permet pas de diminuer de manière mesurable la concentration de NO_x de l'air ambiant.

3.3.3 Echantillonnage passif

• Matériel et méthode

Les matériels tant pour l'échantillonnage que pour l'analyse dépendent des catégories de contaminants ciblés.

- Dans le cadre de ce projet, nous avons focalisés sur les oxydes d'azote, par ailleurs suivi en continu par l'ASCOPARG. Nous avons pour cela utilisé un type de préleveur passif capable d'échantillonner à la fois NO_x (c'est-à-dire la somme $\text{NO} + \text{NO}_2$) et NO_2 individuellement. NO est alors déduit par soustraction.

Les préleveurs sont de type Ogawa, développés au Japon et commercialisés aux Etats-Unis.



Figure 18 : préleveur Ogawa pour les NO_x

Ils sont composés d'un support dans lequel sont introduits deux filtres imprégnés de réactifs de manière à collecter sur l'un $\text{NO} + \text{NO}_2$ (NO_x) et sur l'autre NO_2 uniquement.

Le protocole d'extraction fourni par le fabricant est appliqué et les solutions d'extraction obtenues sont analysées en spectrométrie UV-visible à 545 nm.

Deux familles de COV ont été suivies au cours de ce projet

- Les composés carbonylés (fonction $\text{C}=\text{O}$), par adsorption sur préleveur Radiello (adsorbant 165, corps diffusif bleu).



Figure 19 : préleveur Radiello pour les composés carbonylés

L'extraction des composés piégés est chimique (acétonitrile) et l'analyse est réalisée par HPLC-UV.

- Les autres COV sont piégés sur Radiello également (adsorbant 145, corps diffusif jaune).



Figure 20 : préleveur Radiello pour les autres COV

L'extraction est ici thermique (ATD) et l'analyse réalisée par couplage GC-MS.

Au cours de ce projet, deux campagnes de terrain ont été effectuées. La première ayant servi à caler la seconde.

• Campagne 1

Elle s'est déroulée sur une journée (7h-19h) le 30/10/2009.

Pour cette campagne 18 points de prélèvements répartis en 3 zones (1 zone traitée : B, 2 zones de référence : A et C) ont été équipés chacun d'un préleveur pour chaque famille de composés ciblés (c'est-à-dire 4).

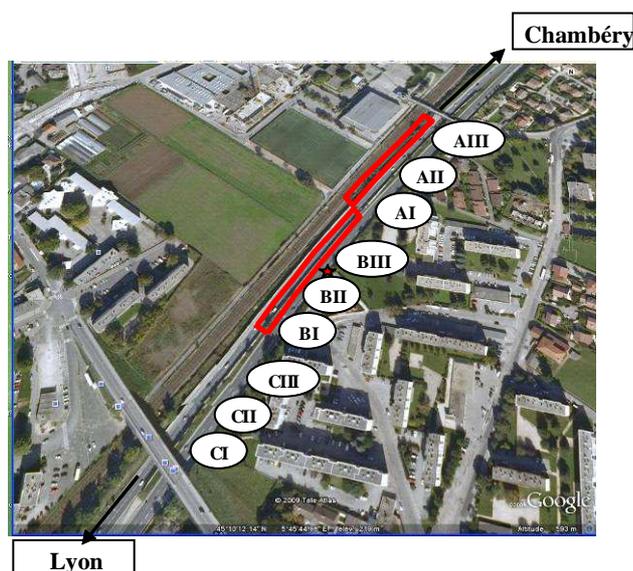


Figure 21 : emplacement des points d'échantillonnage

Pour chaque point central (AII, BII et CII) un profil vertical par rapport à la chaussée et horizontal par rapport au mur à été échantillonné suivant le schéma suivant (figure 22):

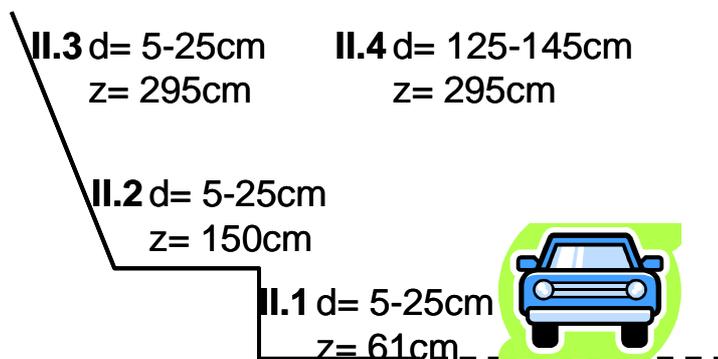


Figure 22: répartition des points d'échantillonnage dans chaque zone centrale

Pour les points périphériques (AI, AIII, BI, BIII, CI et CIII) situées à environ +/- 50m du point central, seul le point à 1.5m au dessus de la chaussée (point Xi.2) à été équipé.

Au total : 72 capteurs ont été exposés et ensuite analysés pour cette campagne.

Les résultats principaux obtenus au cours de cette phase du projet sont présentés ci-dessous par espèce ou famille d'espèces.

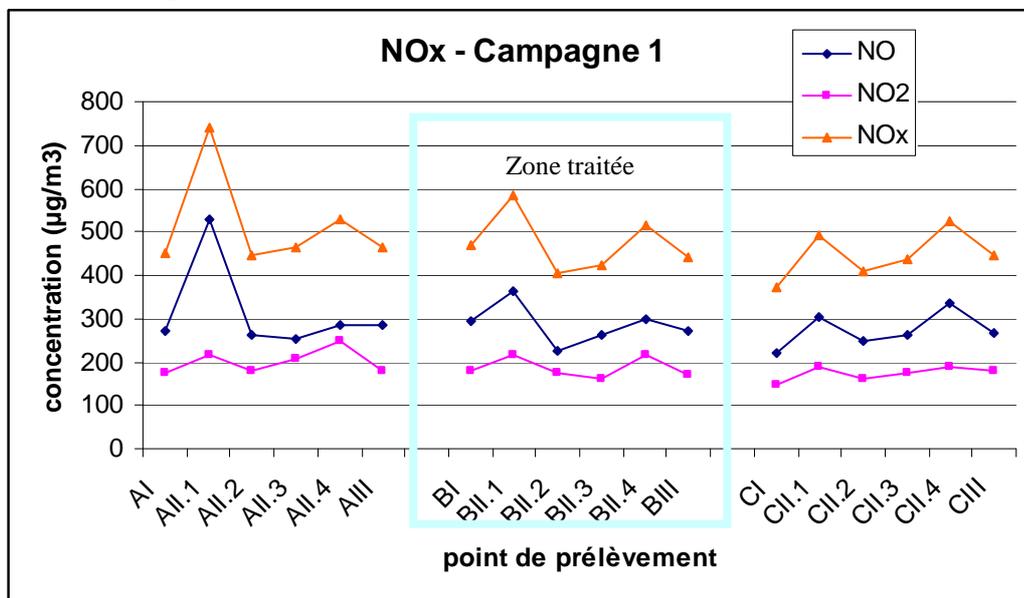


Figure 23 : ensemble des résultats d'analyses des NO_x de la campagne 1

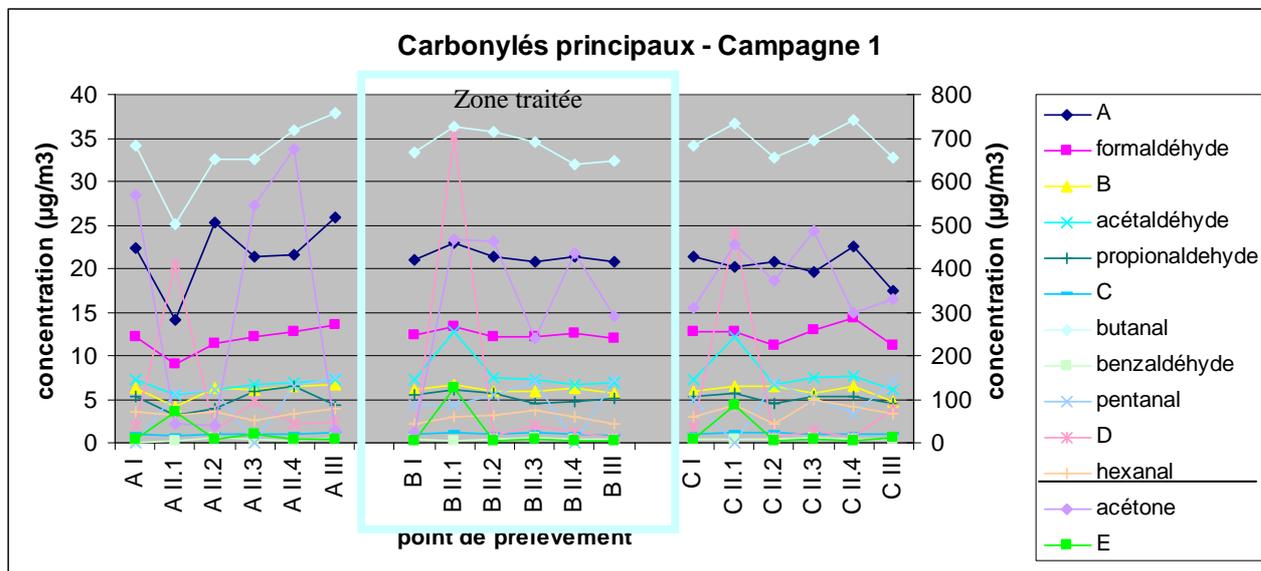


Figure 24 : principaux résultats d'analyses des composés carbonylés de la campagne 1

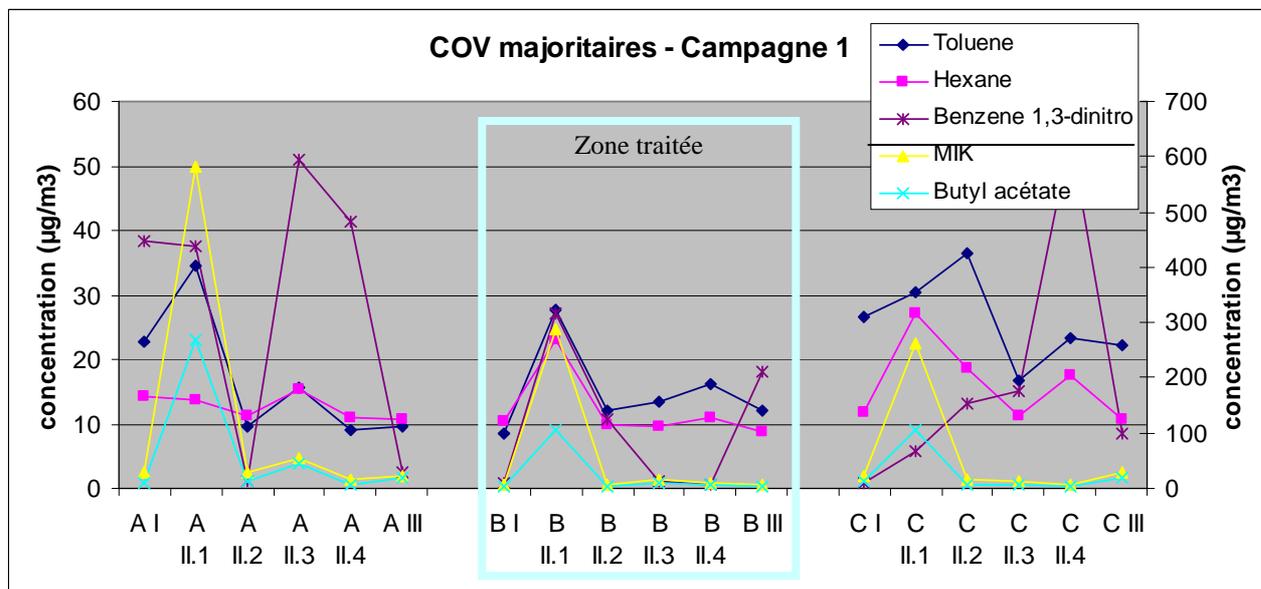


Figure 25 : principaux résultats d'analyses des COV autres de la campagne 1

L'étude approfondie des résultats obtenus lors de cette première campagne nous révèle :

- l'absence de différence significative sur les concentrations en oxydes d'azote (NO et NO₂) entre les enregistrements des zones traitée et non traitées.



Technologies, Expertises et Recherches Analytiques en Environnement

SARL au capital de 20000 €
Siret 438 590 390 00052 (RCS GRENOBLE) – APE 7490 B

- en revanche on constate que pour les composés carbonylés la concentration est systématiquement plus élevée dans la zone traitée que dans les zones non traitées au niveau le plus bas étudié (point XII.1). Ce comportement va dans le sens de l'observation d'un effet photocatalytique du revêtement dans la mesure où les composés carbonylés (en particulier acétone et formaldéhyde) se retrouvent fréquemment dans la chaîne de dégradation photocatalytique des COV.

- de même on observe sur certains COV (alcanes et aromatiques en particulier) un abattement en comparant zone traitée et non traitées. Ce phénomène semble ici visible surtout à 1.5m au dessus de la chaussée.

La campagne 1 de mesure à été pensée comme un test de faisabilité et de sensibilité afin de dimensionner au mieux la suite de l'étude.

Les premiers résultats synthétisés ci-dessus nous ont amenés à changer de stratégie d'échantillonnage pour la campagne suivante.

• Campagne 2

Elle s'est déroulée sur 3 jours et 2 nuits du 18 au 20/11/2009

Pour cette campagne seuls les points centraux des zones A et B ont été équipés sur les deux niveaux les plus bas (AII.1, AII.2, BII.1 et BII.2, cf. figure 21, 22).

En chaque point d'échantillonnage, 3 capteurs pour chaque famille ont été exposés par période de 12h.

Au total : 240 capteurs ont été exposés et ensuite analysés au cours de cette campagne.

Les résultats principaux obtenus au cours de cette phase du projet sont présentés ci-dessous par espèce ou famille d'espèces.

Les valeurs présentées sont les moyennes obtenues sur les 3 préleveurs (sauf cas exceptionnel) identiques et les barres d'erreurs correspondent à +/- l'écart type par rapport à cette moyenne.

Les périodes sont découpées par tranche de 12h : J1, J2 et J3 = 7h-19h ; N1 et N2 = 19h-7h.

Les barres hachurées correspondent aux deux points de la zone traitée (B) et les barres pleines à ceux de la zone de référence (C).

N° d'affaire TERA : 09-RD-1231

Commande Client N° : 0941C0978 - 09 018742 01

Siège Social : TERA Environnement
628 rue Charles de Gaulle - 38926 CROLLES Cedex
Téléphone : 04.76.92.10.11 – Fax : 04.76.90.85.24

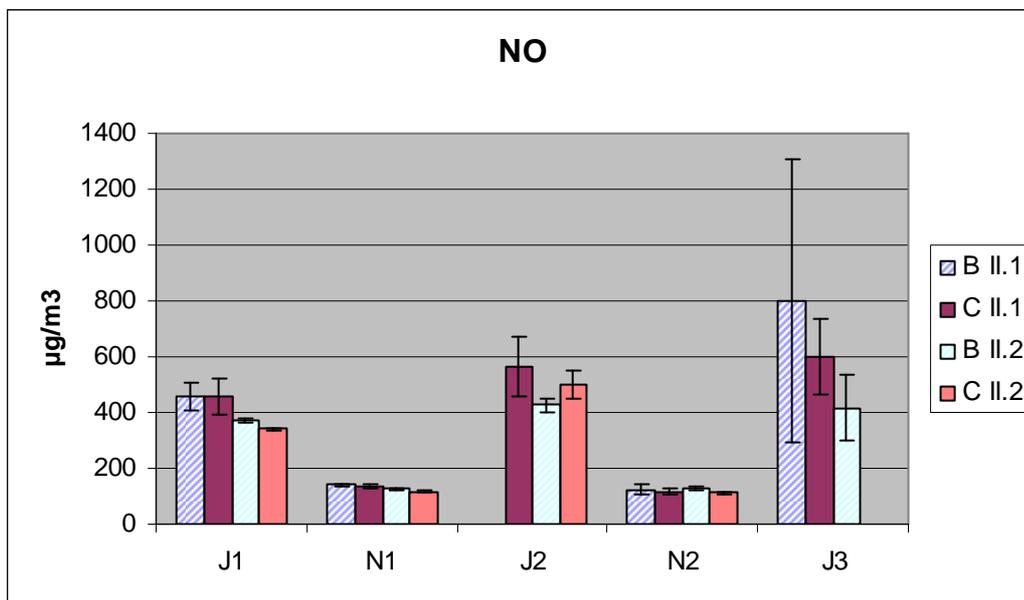


Figure 26 : Moyenne des concentrations en NO déduites de la campagne 2.

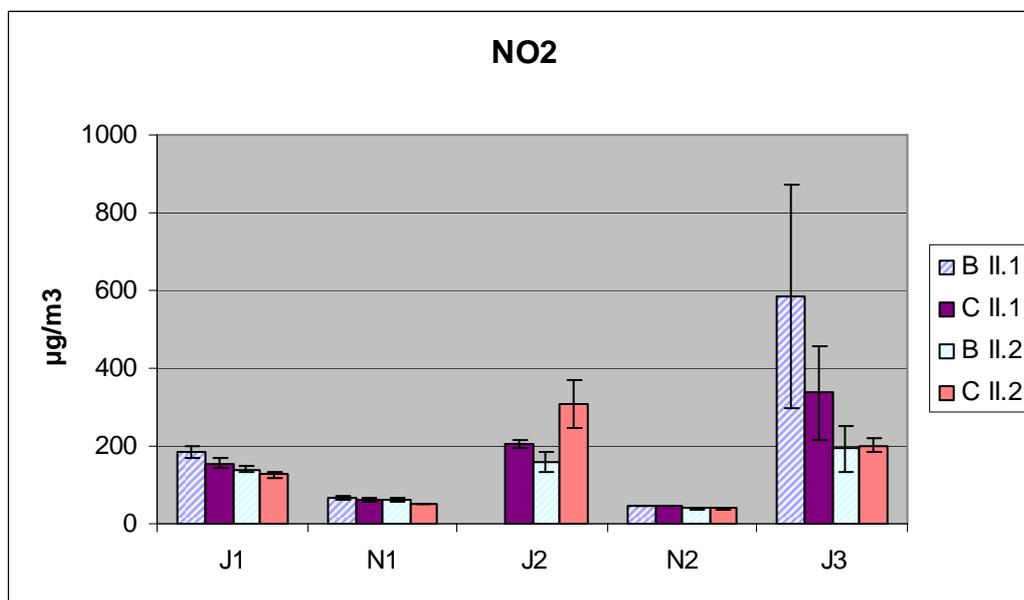


Figure 27 : Moyenne des concentrations en NO₂ déduites de la campagne 2.

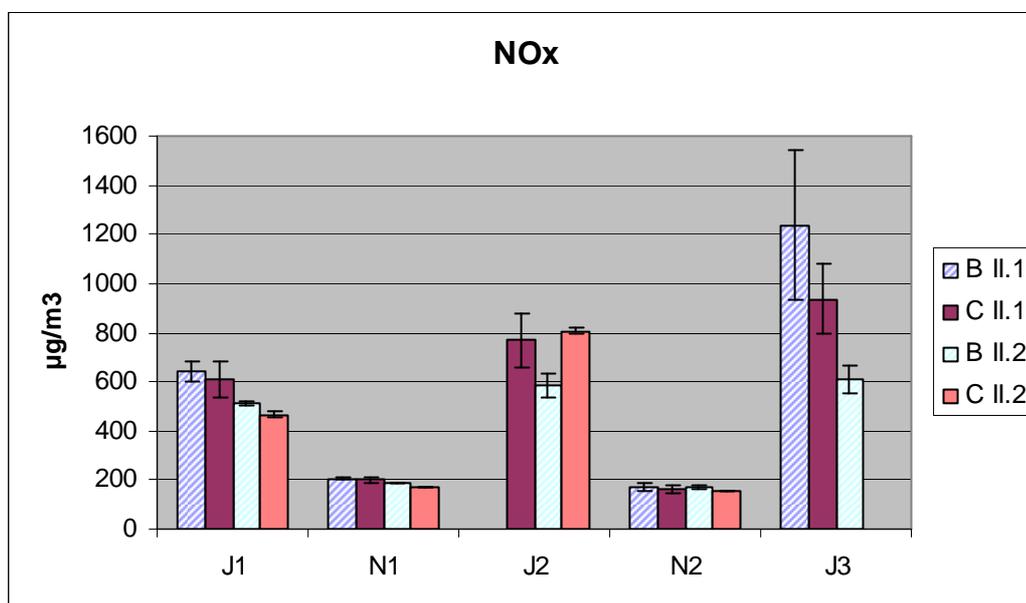


Figure 28 : Moyenne des concentrations en NOx déduites de la campagne 2.

Pour les composés carbonylés et autres COV nous présentons ci-dessous l'évolution sur les 5 périodes des moyennes des concentrations en espèces majoritaires et/ou représentatives détectées dans les enregistrements.

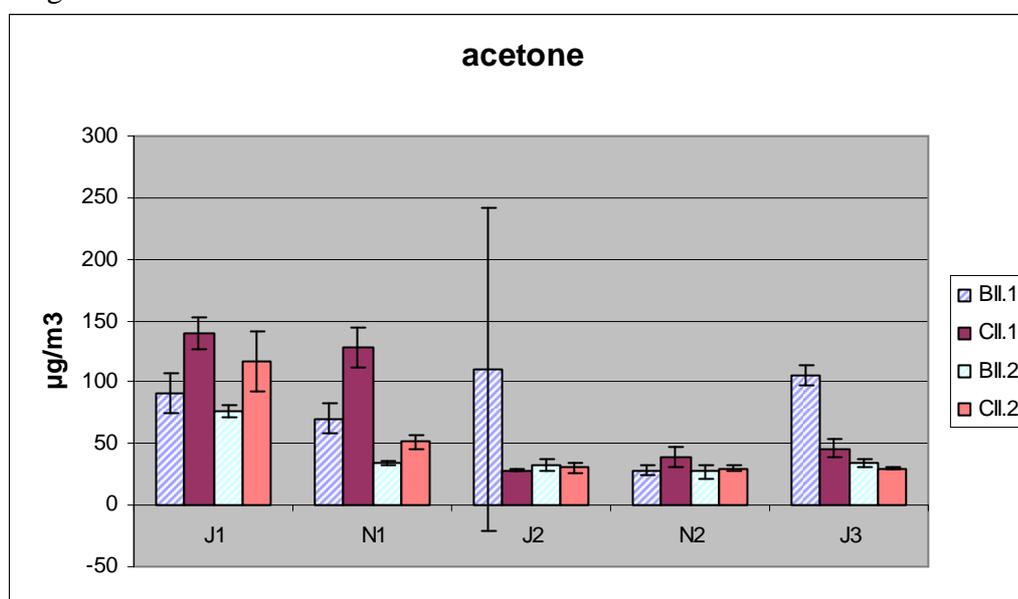


Figure 29 : Moyennes des concentrations en acétone déduites de la campagne 2.

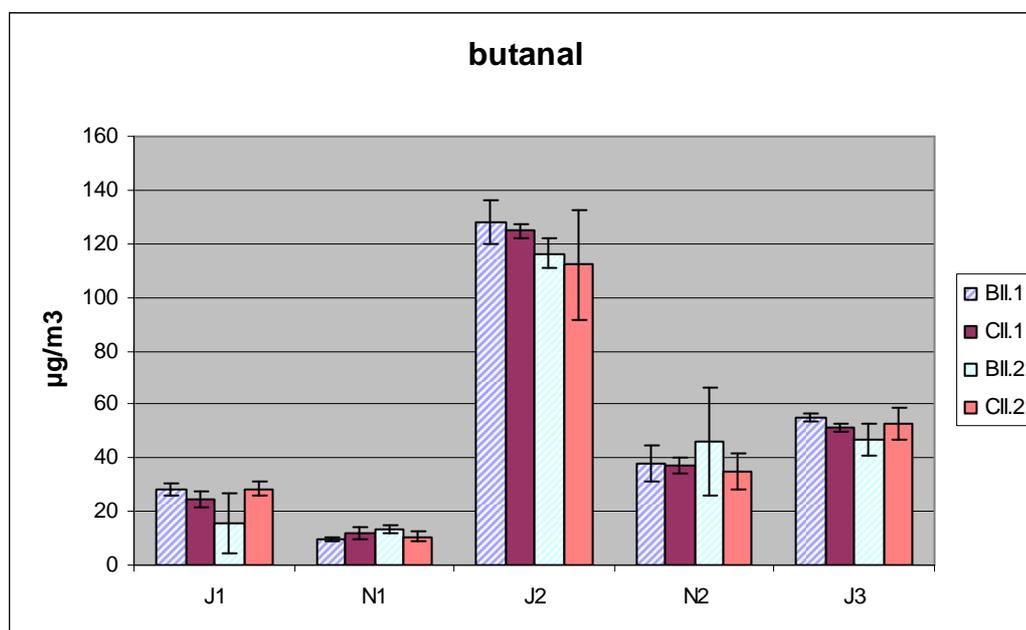


Figure 30 : Moyennes des concentrations en butanal déduites de la campagne 2.

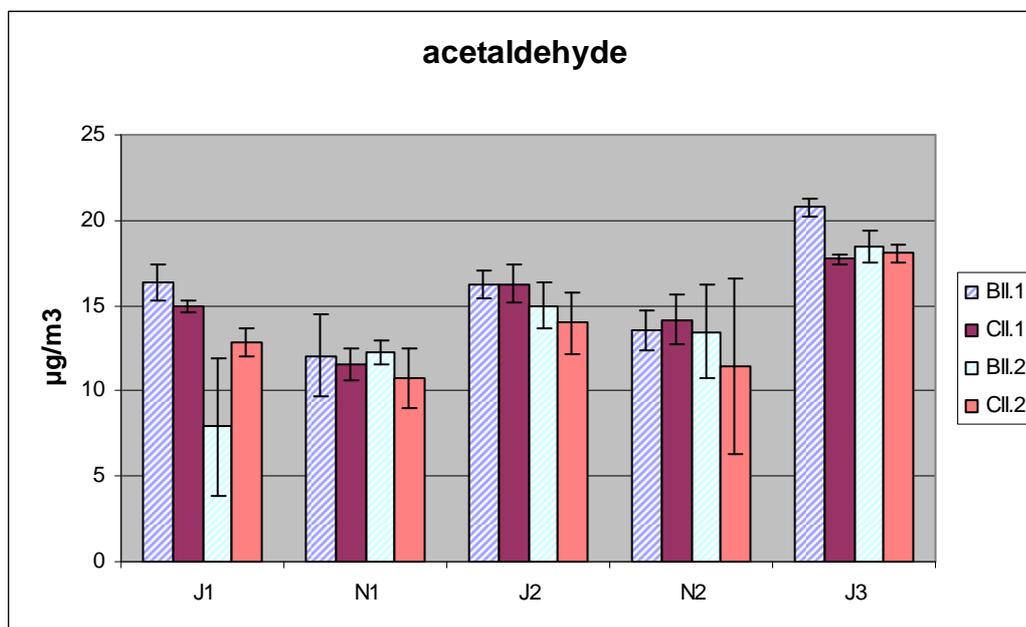


Figure 31 : Moyennes des concentrations en acétaldéhyde déduites de la campagne 2.

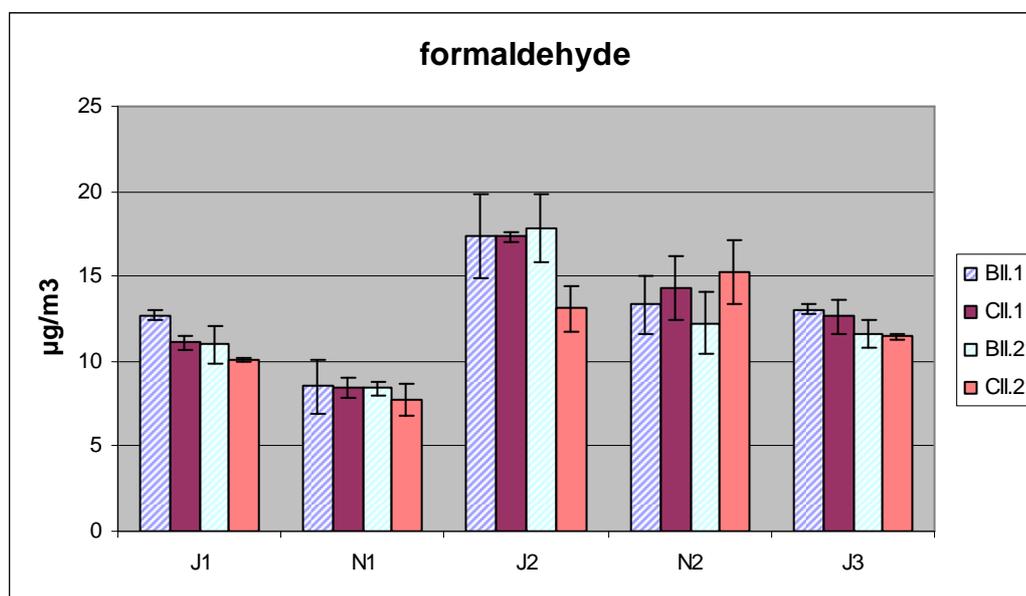


Figure 32 : Moyennes des concentrations en formaldéhyde déduites de la campagne 2.

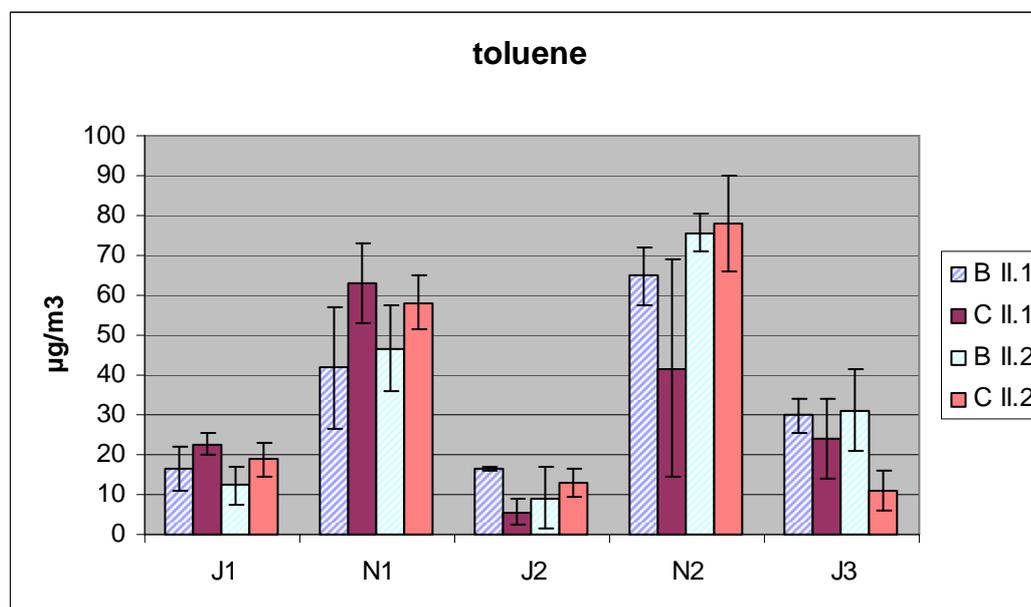


Figure 33 : Moyennes des concentrations en toluène déduites de la campagne 2.

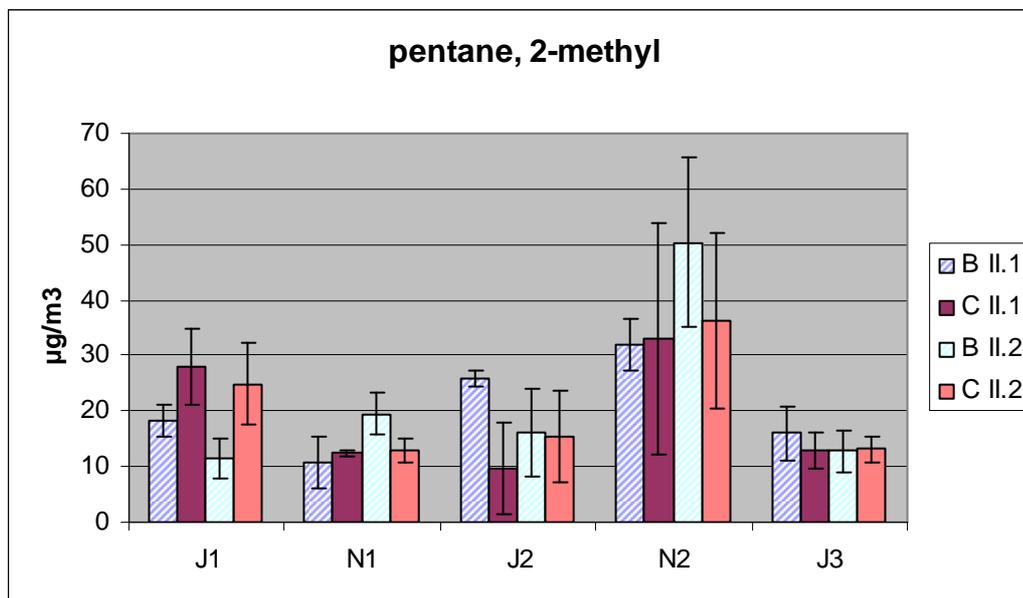


Figure 34 : Moyennes des concentrations en pentane, 2-méthyle déduites de la campagne 2.

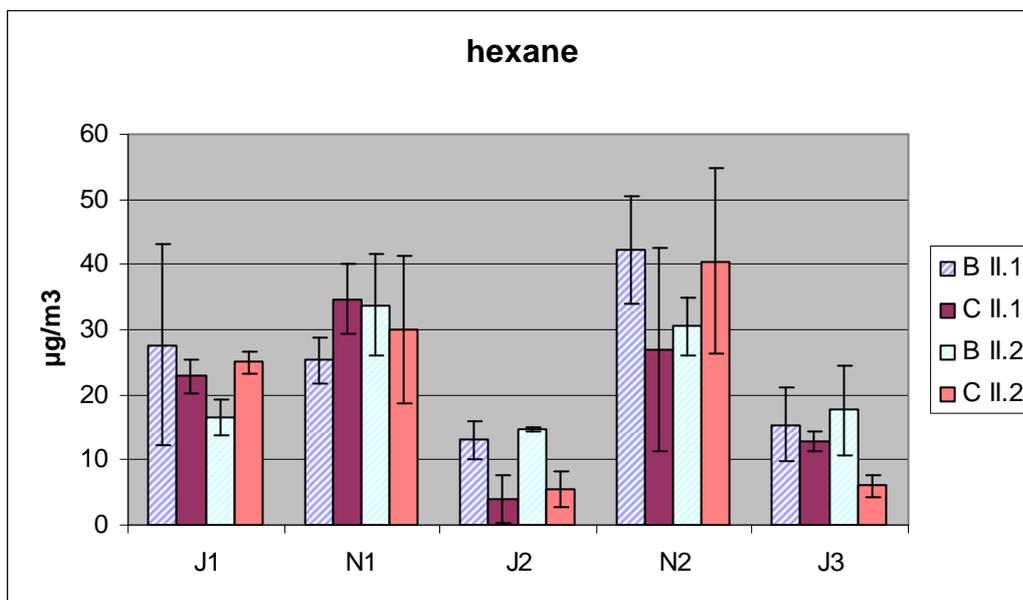


Figure 35 : Moyennes des concentrations en hexane déduites de la campagne 2.

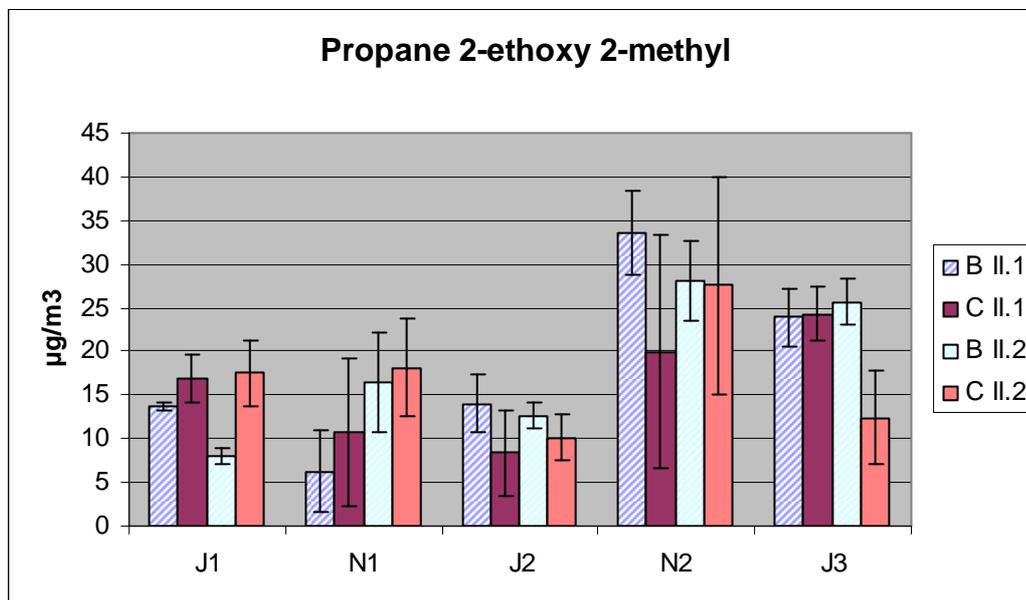


Figure 36 : Moyennes des concentrations en propane, 2-ethoxy 2-méthyle déduites de la campagne 2.

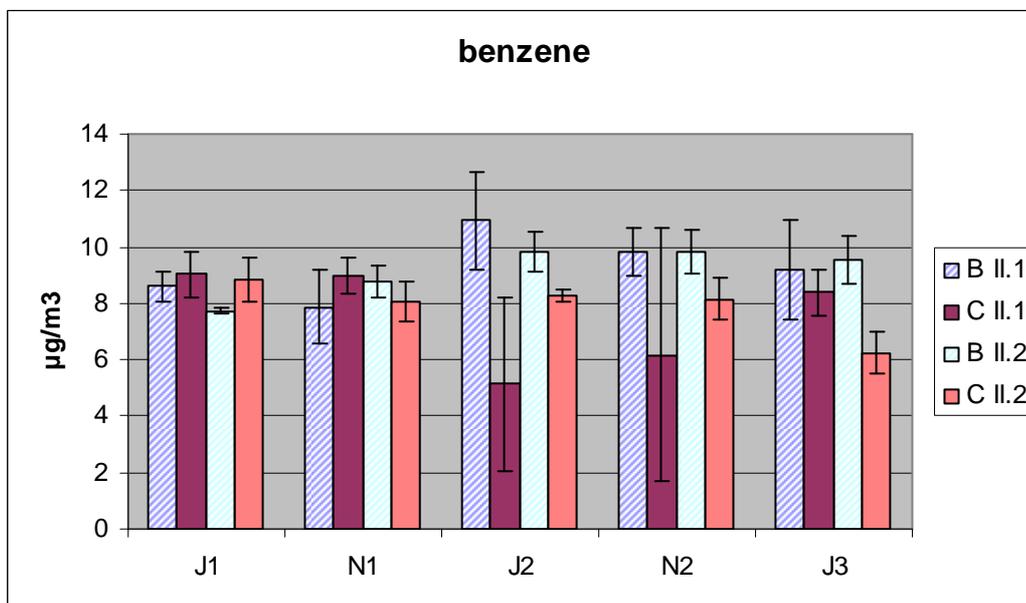


Figure 37 : Moyennes des concentrations en benzène déduites de la campagne 2.

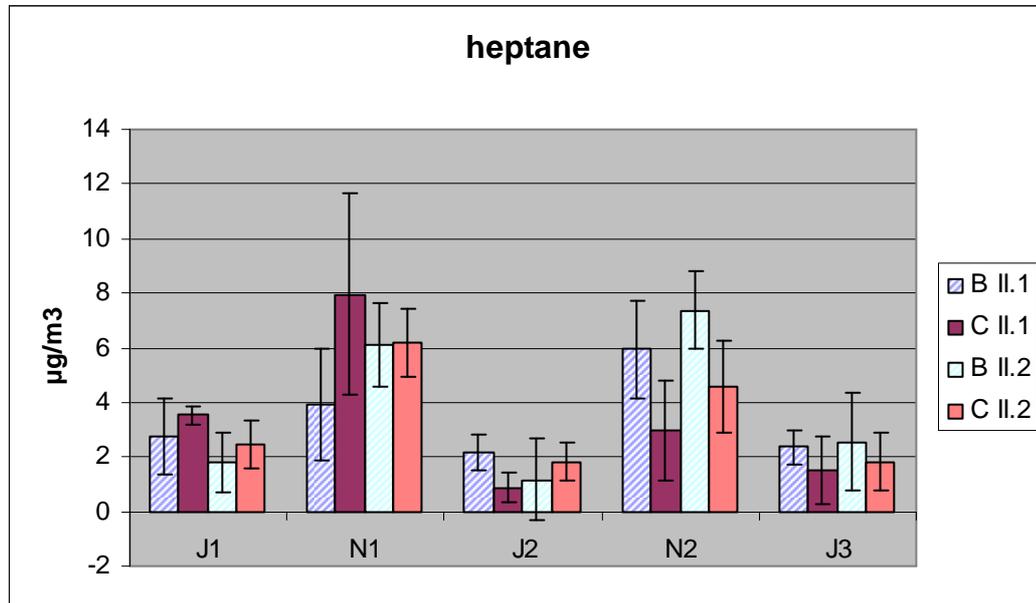


Figure 38 : Moyennes des concentrations en heptane déduites de la campagne 2.

- L'examen des figures 26 à 28 confirme les résultats de la campagne 1 à savoir que nous n'observons pas de différence significative entre les concentrations en oxyde d'azote dans la zone traitée et dans la zone de référence.

Les concentrations au niveau le plus proche de la chaussée (II.1) sont plus élevées qu'à 1.5m au dessus du sol (II.2) ce qui est cohérent avec la localisation de la source de cette pollution (gaz d'échappement des véhicules). Les concentrations sont moins élevées en périodes nocturnes ce qui traduit probablement une baisse du trafic dans la zone.

- L'interprétation des concentrations en COV est plus complexe, les différences entre zones, niveaux ou périodes étant parfois contradictoires. Elles sont dans tous les cas assez faibles.

Notons que la concentration en toluène (figure 33), et dans une moindre mesure celle d'autres alcanes (figures 34, 35 et 38), décrit un cycle particulier à savoir que les niveaux enregistrés de jour sont systématiquement plus faibles que ceux observés la nuit (de 1.5 à 4.5 fois). Or le trafic est plus important pendant les périodes diurnes donc la source de polluant plus intense. Il ne semble cependant pas que nous puissions attribuer cette diminution diurne de la concentration en toluène à l'épuration photocatalytique due aux revêtements étudiés, dans la mesure où l'ASCOPARG enregistre un cycle analogue à celui décrit plus haut dans des enregistrements d'une station de trafic (Rondeau) non concernée par cette étude.

L'aspect mitigé des conclusions de nos deux campagnes de terrain, tant sur la pollution aux oxydes d'azote que sur les COV, et leur comparaison avec les expériences en laboratoire sur les mêmes catégories de polluants nous a poussé à nous interroger sur la présence réelle du revêtement photocatalytique sur les murs de la zone d'étude.

Nous avons donc décidé de mettre en place une expérience supplémentaire visant à lever cette ambiguïté.

3.4 Réacteur in situ

3.4.1 Protocole

Pour des raisons de logistique nous n'avons pu tester le revêtement in situ que vis-à-vis des oxydes d'azote.

- Le réacteur utilisé est une caisse en plastique de dimensions : $55 \times 30 \times 35$ cm³ c'est-à-dire d'une contenance de 58L environ. La surface d'emprise sur le mur est d'environ 0.2m².
- La source d'irradiation utilisée est placée à l'intérieur du réacteur. Il s'agit d'une lampe Osram UltraVitalux de 300W, c'est-à-dire la même que celle utilisée pour les expériences de laboratoire. Rappelons que ce type de lampe reproduit le spectre solaire.
- La circulation d'air au sein du réacteur est directement assuré par l'analyseur en ligne de NO_x c'est-à-dire environ 0.6 L/min.
- Le pas de temps d'échantillonnage des données de l'analyseur à été réglé à 1 minute.
- La comparaison des concentrations en NO_x en sortie du réacteur a été effectuée en présence ou non d'irradiation due à la source artificielle.



Figure 39 : photo du dispositif expérimental

3.4.2 Résultats

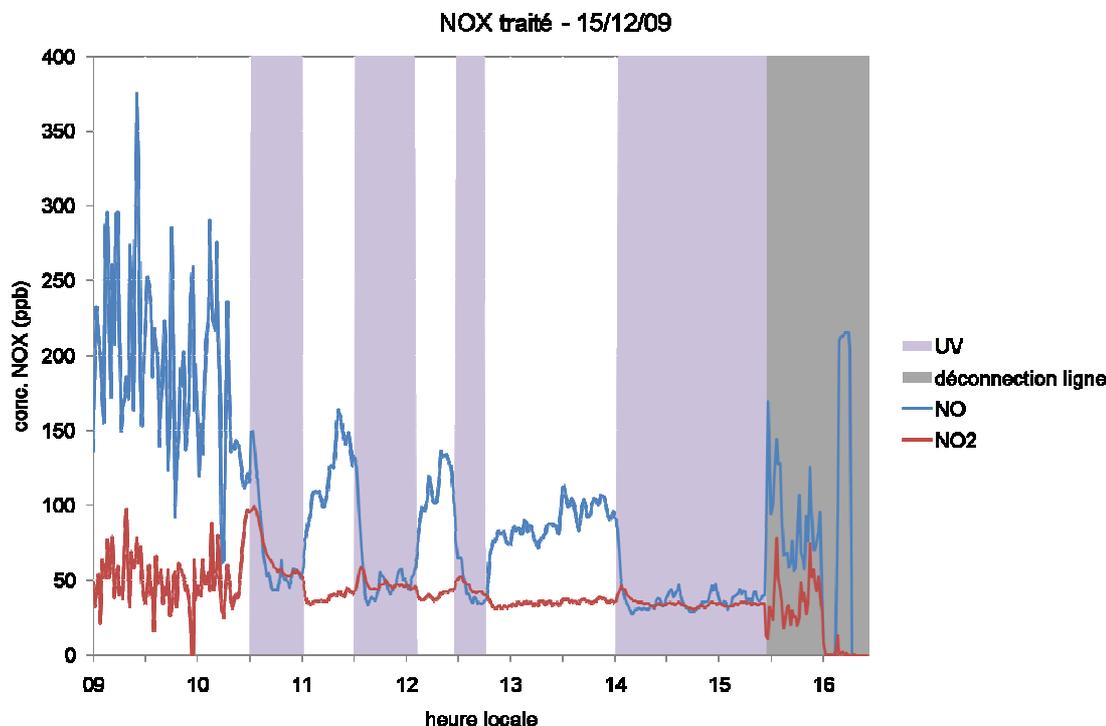


Figure 40: concentration en NO_x lors de l'expérience avec réacteur in situ.

Le revêtement photocatalytique est présent et fonctionnel

La Figure 40 montre clairement que la mise en fonctionnement de la lampe, c'est-à-dire l'augmentation de la quantité de radiations UV atteignant la surface du mur en contact avec l'effluent pollué entraîne une diminution importante (de l'ordre de 70%) de la concentration en NO. Ce résultat confirme la présence et la fonctionnalité du revêtement photocatalytique sur le mur.

Les conséquences de la photocatalyse sur la qualité de l'air ambiant peuvent être complexes

L'étude détaillée de l'évolution temporelle du NO et du NO₂ au cours des périodes d'illumination permet en outre d'illustrer la complexité de l'effet de l'oxydation photocatalytique sur une atmosphère. En effet, si l'impact de la photocatalyse sur le NO est clair, l'interprétation de la variation de la concentration de NO₂ (espèce toxique) est plus délicate dans les conditions de l'expérience.

La Figure 40 montre que lors de la première illumination la concentration de NO₂ diminue, alors qu'elle augmente (de 10 à 20 µg/m³) avant de diminuer à l'occasion des illuminations 2, 3 et 4. La Figure 41 présente un agrandissement des illuminations 1 et 2. Il apparaît donc qu'une conséquence de la photocatalyse, dans certaines conditions, peut être une légère et transitoire augmentation de la concentration du NO₂.

Afin de caractériser les conditions qui peuvent conduire à une augmentation transitoire du NO₂, la cinétique de la réaction simplifiée $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{X}$ est modélisée sur la base des données collectées in situ. La Figure Y (graphique de droite) représente 4 simulations de la concentration de NO et NO₂ pour 4 concentrations initiales de NO₂ et une valeur de concentration initiale de NO. Ces simulations reproduisent convenablement les données mesurées et illustre qu'il existe, compte tenu des constantes de vitesse estimées des différentes réactions ($k_1=0,3$; $k_2=0,7$), une combinaison de concentrations initiales de NO et NO₂ pour lesquelles l'illumination se traduit par une augmentation transitoire de la concentration NO₂. En termes simples, cela se produit si la concentration initiale de NO₂ est faible en regard de la concentration initiale de NO car la vitesse initiale de production de NO₂ par oxydation du NO est supérieure à celle de la dégradation du NO₂.

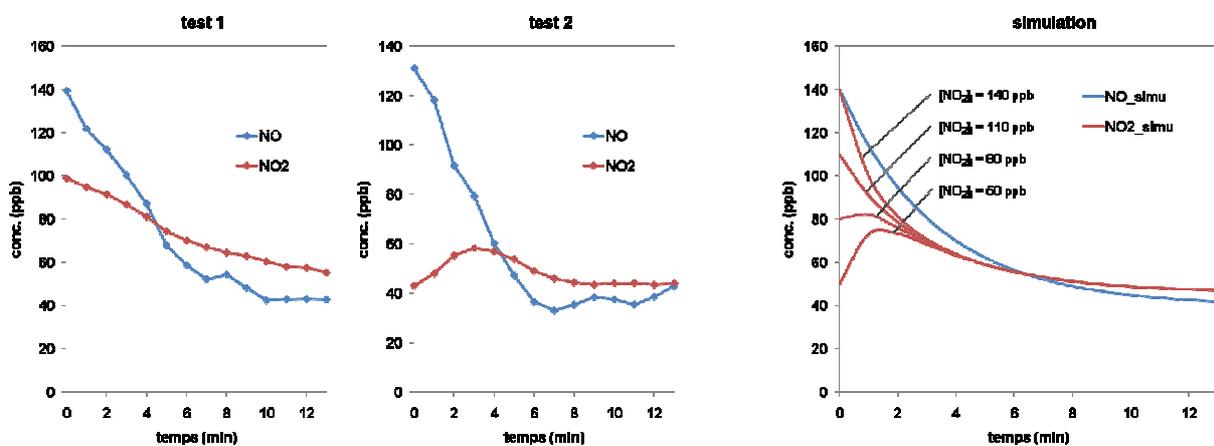


Figure 41: Concentrations de NO_x mesurées et simulées lors d'illumination UV dans le réacteur in situ. Gauche.

Concentrations mesurées lors de la première illumination. Milieu. Concentrations mesurées lors de la deuxième illumination. Droite. Série de 4 simulations des concentrations de NO_x pour différentes concentrations initiales de NO₂ ($[\text{NO}]_i = 140$ ppb ; $[\text{NO}_2]_i = 140, 110, 80$ et 50 ppb)

3.4.3 Conclusion

Malgré l'aspect qualitatif de l'expérience que nous avons pu mener in situ avec une source artificielle amplifiant le rayonnement solaire, celle-ci confirme cependant la présence dans la zone Traitée d'un revêtement ayant la capacité de détruire NO. Nous supposons donc que l'enduction du revêtement photocatalytique a été bien effectuée et que les résultats présentés ci-dessus illustrent bien l'effet photocatalytique de ce produit sur la réduction des pollutions aux oxydes d'azote et COV.

L'examen plus détaillé des données montre également que la compétition entre oxydation de NO₂ et production de NO₂ (par oxydation de NO) peut s'avérer transitoirement défavorable à la consommation de NO₂. Notons cependant que l'amplitude de l'effet est de toute façon faible. D'une manière plus générale, l'atmosphère est le siège de réactions complexes mettant en jeu de nombreux composés et il est possible que la photocatalyse se traduise par une augmentation locale, transitoire et de faible amplitude de certaines espèces intermédiaires, comme cela a été mis en évidence pour le NO₂.

3.5 Analyses complémentaires

Elles avaient pour objectif d'étudier l'éventuel transfert vers l'environnement (atmosphère et eau de pluie) du titane contenu dans les revêtements photocatalytiques étudiés.

3.5.1 Titane dans l'aérosol atmosphérique

Une centaine de litre d'air on été prélevé (Partisol 2000) sur un filtre en fibre de quartz du 11 au 15/12/2009.



Figure 42 : préleveur Partisol 2000.

Après minéralisation le titane (Ti) est analysé par ICP-MS.

Le résultat de l'analyse n'était pas significativement différent de celle du blanc (filtre non exposé), c'est-à-dire que nous pouvons considérer que la concentration en Ti dans l'aérosol atmosphérique (>2.5µm) est inférieur à 1ng/L. Il convient de noter qu'un suivi de ce paramètre à long terme serait intéressant afin d'évaluer si le revêtement se dégrade au cours du temps et libère du titane en vieillissant.

3.5.2 Titane et nitrates dans l'eau de ruissellement

Les eaux de ruissellement sur les murs en zones traitée et non traitée ont été collectées. Nous estimons que les surfaces échantillonnées par le système de collection sont de l'ordre de 2m².



Figure 43 : système de collection des eaux de ruissellement.

Dans les échantillons ainsi collectés nous avons recherché :

- Les nitrates (NO_3^-). Cette analyse étant effectuée par chromatographie ionique (Dionex 600) Ils peuvent être le résultat de l'oxydation photocatalytique des oxydes d'azote. Les résultats de nos analyses montrent une teneur plus élevée dans les eaux ayant ruisselé sur une portion de mur non traité par rapport à la zone enduite de photocatalyseur (respectivement 0.4 et 0.2 mg/l eau/m² mur), ce qui ne corrobore pas une activité photocatalytique notable du revêtement par rapport aux NO_x .

- Le titane. Cet élément est recherché par analyse de l'échantillon en ICP-OES (Perkin Helmer) Des traces de titane on été détectées dans l'échantillon d'eau collecté en zone traité : ~5 µg/l/m², alors qu'en zone non traitée le résultat d'analyse est inférieur à la limite de quantification c'est-à-dire <0.5 µg/l/m².

4. CONCLUSIONS

- Une étude grandeur nature sur un site de trafic routier important à été menée à bien afin d'étudier les propriétés épuratives de revêtements photocatalytiques vis-à-vis de la pollution atmosphérique gazeuses (NO_x et COV).
- Au cours de ce programme plusieurs centaines d'analyses ont été effectuées en laboratoire sur les espèces chimiques suivantes : NO , NO_2 , composés carbonylés et autres COV ; deux analyseurs d'oxydes d'azote ont été mis à disposition en continu pendant 3 mois avec une résolution temporelle quart-horaire.
- Dans les conditions réelles, compte tenu de la précision expérimentale (de 0.2 à 5% pour l'analyse en ligne et de l'ordre de 10% pour l'échantillonnage passif et l'analyse déportée) aucun effet épuratif significatif n'est observé à l'échelle macroscopique dans les conditions de notre expérience.
- Les résultats en laboratoire ainsi que l'expérience avec irradiation amplifiée et flux canalisé in situ montrent cependant que les revêtements étudiés dans ce projet sont bien des produits aux propriétés photocatalytiques, et que ceux-ci sont susceptibles de réduire significativement la concentration en polluants chimique d'un effluent gazeux. Nous mettons également en évidence la complexité des réactions d'oxydation photocatalytiques qui peuvent générer transitoirement des espèces secondaires (ici, en faible quantité).
- La recherche du titane dans les compartiments environnementaux air et eau semble montrer qu'il n'y a pas de transfert notable dans l'air, en revanche du titane a été détecté dans les eaux de ruissellement ayant été en contact avec les revêtements.



Technologies, Expertises et Recherches Analytiques en Environnement

SARL au capital de 20000 €
Siret 438 590 390 00052 (RCS GRENOBLE) – APE 7490 B

5. COMMUNICATION

Etant donné les enjeux importants liés à la problématique de la pollution de l'air, l'ensemble des partenaires s'est attaché à communiquer autour de ce projet dans la transparence et en toute honnêteté.

Différents vecteurs de communication ont été utilisés :

Presse locale, non spécialisée (Annexe 1):

- Article : AEPI - Septembre 09
- Article, La Métro (20/07/09), Dépollution de l'air, une expérience unique
- Article, Le Dauphiné (23/07/09), Dépollution : expérience inédite sur la rocade Sud
- Article, Les Affiches (24/07/09), Les murs anti bruit passés au crible
- Article site web Le Dauphiné (23/07/09) : Sur la rocade Sud - un revêtement photocatalytique à propriétés dépolluantes
- Vidéo : Dépollution de l'air : une expérience unique dans l'agglomération

Conférence scientifique (Annexe 2):

- Présentation lors de la conférence COST540 Action, 18-19 janvier 2010, Grenoble

N° d'affaire TERA : 09-RD-1231

Commande Client N° : 0941C0978 - 09 018742 01

Siège Social : TERA Environnement
628 rue Charles de Gaulle - 38926 CROLLES Cedex
Téléphone : 04.76.92.10.11 – Fax : 04.76.90.85.24

ANNEXE 1 : REVUE DE PRESSE

Communiqué de presse



20 juillet 2009 – Installation d'un site d'expérimentation grandeur réelle de revêtements photo-catalytiques : le projet Eco-Coating

Durant les nuits de lundi, mardi et mercredi, les partenaires du projet Eco-Coating vont installer un revêtement photo-catalytique sur les murs anti-bruit de la rocade sud, au niveau du pont Potié à Saint Martin d'Hères. L'objectif d'Eco-coating est d'évaluer les propriétés dépolluantes des revêtements photo-catalytiques de la société Ecomat, en particulier vis-à-vis de la contamination organique (COV) et des oxydes d'azote (NOx), suite aux tests en laboratoire très satisfaisants (90% des NOx et 98 % des NO sont éliminés).

Le projet Eco-Coating est porté par Ecomat pour la fourniture et l'application des matériaux, l'Ascoparg et Tera-Environnement pour le dispositif d'études et les analyses, la Direction Interdépartementale des Routes Centre-Est (DIR-CE) pour la préparation, mise à disposition et la sécurisation du site d'expérimentation de la Rocade Sud.

Eco-coating est un projet d'une enveloppe globale de 200k€ financé dans le cadre du dispositif Innov'R (25% par l'ADEME et 25% par la région Rhône-Alpes). Ce projet bénéficie également du soutien actif des collectivités territoriales (Grenoble-Alpes Métropole, Conseil Général de l'Isère, Ville de Grenoble).

Les organismes partenaires du projet :

Ecomat, société française, développe et commercialise des solutions photo-catalytiques à partir d'un procédé japonais, destinés au traitement des surfaces et de l'air. L'application autonettoyante Vercline® et Baticline® a déjà séduit de grands noms, à l'instar d'Axa et de MMA qui ont décidé en 2006 d'enduire les façades de leurs sièges des produits d'Ecomat. L'implication d'Ecomat dans le projet vise à valider en grandeur nature l'efficacité de l'application « purification de l'air » de ses produits.

Cette entreprise est accompagnée par l'AEPi pour son projet d'implantation industrielle à Grenoble.

Tera-Environnement est spécialisée dans l'analyse des contaminations chimiques. La contamination moléculaire aéroportée et la photo-catalyse sont deux spécialités de l'entreprise. Elle développe et commercialise par ailleurs du matériel et des accessoires relatifs aux prélèvements d'air et de gaz.

L'ASCOPARG, association à but non lucratif agréée de surveillance de la qualité de l'air, a pour mission la surveillance et l'information sur la qualité de l'air dans l'agglomération grenobloise et le sud-Isère.

Le dispositif **Innov'R** est un appel à projets continu lancé par la région Rhône-Alpes, OSEO et l'ADEME pour apporter un soutien financier aux projets éco-innovants portés par des entreprises ou groupement d'entreprises de la région.

Eco-Coating, dont le but est de vérifier l'efficacité de la photo-catalyse pour dépolluer l'air, propose une réponse innovante à une problématique locale forte : la dégradation de la qualité de l'air du bassin grenoblois. Cette expérimentation grandeur nature est en synergie avec les préoccupations des collectivités locales.

Actualité Grenoble - Ça s'est passé cet été : Dépollution de l'air, une... http://www.lametro.fr/TPL_CODE/TPL_ACTUALITE/PAR_TPL_...



Grenoble - Alpes Métropole
Communauté d'agglomération

LA MÉTRO

Vous êtes ici : Accueil » Vivre dans l'agglomération » Actu

Ça s'est passé cet été : Dépollution de l'air, une expérience unique

Actualité - lundi 20 juillet 2009

Depuis le 20 juillet, un procédé de dépollution de l'air est en place sur la Rocade sud, à hauteur du pont Potié (Saint-Martin d'Hères).

Les murs anti-bruit de ce secteur autoroutier sont désormais enduits d'un revêtement spécial, dit photo-catalytique, ayant la capacité de dégrader par oxydation les molécules d'oxyde et les composants organiques volatiles de l'environnement proche.

L'expérimentation de cette décontamination atmosphérique à grande échelle est une première en France. Le produit en question, déjà utilisé pour ses propriétés autonettoyantes sur façades, est un brevet japonais exploité sur le territoire national par la société parisienne Ecomat, prochainement implantée en région grenobloise. L'initiative est réalisée dans le cadre du projet Eco-coating né du dispositif Innov'R porté par la Région Rhône-Alpes et l'Ademe. Les collectivités locales - La Métro, le département et la ville de www.ville-grenoble.fr - se sont ralliées à cette opération, qui pourrait se révéler une solution intéressante pour lutter contre la pollution de l'air dans le bassin grenoblois.

L'évaluation des effets « Eco-coating » sur l'environnement proche de la voie rapide est confiée à l'Ascoparg et à Tera-Environnement, structure spécialisée dans l'analyse des "contaminations chimiques et moléculaires aéroportées". Ces deux partenaires se donnent une année pour mesurer l'efficacité de cette technique.

Voir toutes les actualités

Voir aussi

> Projet Eco-Coating, principe de la photo-catalyse: www.tera-environnement.com

> Le Dispositif Innov'R est un appel à projets lancé par la Région Rhône-Alpes, Oseo (établissement public dédié à l'aide à l'innovation) et l'Ademe (Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie) pour apporter un soutien financier aux projets « éco-innovants » portés par des entreprises régionales.

Plus d'infos : www.rhonealpes.fr ou www.mediaterrre.org

Grenoble-Alpes Métropole - 3 rue Malakoff 38031 Grenoble cedex - 04 76 59 59 59 © 2009 Grenoble-Alpes Métropole - Communauté d'agglomération. Tous droits réservés.

N° d'affaire TERA : 09-RD-1231

Commande Client N° : 0941C0978 - 09 018742 01

Siège Social : TERA Environnement
628 rue Charles de Gaulle - 38926 CROLLES Cedex
Téléphone : 04.76.92.10.11 – Fax : 04.76.90.85.24

ENVIRONNEMENT Un revêtement photo-catalytique testé en Isère

Dépollution : expérience inédite sur la rocade Sud

Les automobilistes isérois, qui ont l'habitude d'emprunter tard dans la nuit la rocade Sud, ont pu constater ces derniers soirs une certaine activité aux abords des murs anti-bruit. Depuis lundi en effet, un test inédit est effectué sur cette voie rapide bien connue des habitants de l'agglomération grenobloise. Et si cette voie a été choisie, c'est en raison de ses spécificités qui ne sont pas vraiment de grandes qualités : un trafic automobile très important et une grande pollution aux oxydes d'azote aux abords de lieux d'habitation.

Sur les murs anti-bruit

Et qu'est-ce qui est testé ? Un revêtement photo-catalytique à propriétés dépolluantes. Proposé par la société Ecomat, ce procédé nommé Eco-Coating a été amplement développé au Japon et déjà testé pour ses propriétés auto-nettoyantes sur quelques bâtiments français. Mais pour que ce qui est d'une dépollution autoroutière, seuls des tests en labo ont été réalisés et de façon concluante avant l'expérimentation iséroise.

En réaction à la lumière

Mais comment cela marche ? En bref résumé : est projeté sur ces murs un revêtement transparent, contenant des micro-particules de dioxyde de titane (TiO₂) qui, réagissant à la lumière du soleil, vont grignoter et détruire les fameux oxydes d'azote.

Des analyses poussées

Et le but de ce test ? Valider en grandeur nature l'efficacité de l'application "purification d'air". L'Ascoparg (Association de surveillance de la qualité de l'air sur le sud-Isère) et Tera-Environnement ont d'ailleurs été mandatés pour les études et analyses. Ainsi des mesures vont être prises en septembre, sur la chaussée-mais aussi derrière les murs, pour voir si le revê-



Hier soir, un produit a été projeté sur les murs anti-bruit de la rocade Sud. Ce revêtement a des propriétés dépolluantes et fera l'objet d'analyses en septembre prochain. Le DL / Frédéric VERHAEGHE

tement arrive à diminuer l'impact de la pollution sur les populations environnantes. Autre point de vérification : « Nous voulons voir si à long terme le revêtement tient bien sur le mur. Pour nous le dioxyde de titane reste un métal lourd qui ne doit pas se balader dans la nature. Il ne s'agit de diminuer un paramètre de pollution en augmentant un autre », précise Marie-Blanche Personnaz directrice de l'Ascoparg. « La récupération des eaux pluviales fait partie de l'expérimentation », explique Pascal Kaluzny avant d'ajouter « la photocatalyse est d'évidence un procédé qui marche, maintenant il faut savoir si sa mise en œuvre est possible à grande échelle sur le terrain. Si oui, ce sera un plus, car lorsqu'on a du mal à réduire la production de pollution, il est toujours intéressant de la détruire après coup ».

Concernant certaines inquiétudes déjà verbalisées (lire ci-contre), Stefano Rizzi président d'Ecomat précise qu'« il y a plus de dioxyde de

titane dans les peintures murales que nous utilisons tous, que dans notre revêtement ». Quant à une éventuelle application dans le tunnel de la future rocade Nord, les participants de l'expérience disent tous que l'on n'en est pas encore à ce stade, même si la photo-catalyse peut fonctionner avec 10 à 20% de lumière artificielle...

Évo MOULINIER

À SAVOIR

Les participants au projet sont : Ecomat bien sûr - qui envisage, si les expériences sont concluantes, d'implanter une usine en France et peut-être dans notre région ; la direction interdépartementale des routes centre-est (DIRCE), l'Ascoparg, Tera-Environnement, l'ADEME et la Région. Avec le soutien des collectivités (Métro, Conseil général et Ville de Grenoble).

Une expérience qui interpelle les anti-rocade... Nord

Voilà plusieurs jours déjà que les opposants à la rocade Nord nous interpellent au sujet de cette expérience. « La dernière lettre d'info sur la rocade Nord, datée de juin dernier, dit que si les tests anti-pollution sont concluants sur la rocade Sud, ils pourront être appliqués sur la rocade Nord. Or cette méthode est mise en doute par certains spécialistes », dit

Yves Gimbert. Un argument repris par Claude Tsymbal, du collectif Respire : « Cette solution présente quelques petits problèmes : Il n'y a pas de soleil et il ne pleut pas dans un tunnel ! De plus le dioxyde de titane est classé dans la liste des produits potentiellement cancérigènes. Nous pensons donc qu'il s'agit là d'une mesure purement politique ».

Environnement Un revêtement photo-catalytique testé en Isère : Dépo...

ENVIRONNEMENT

Sur la rocade Sud : un revêtement photo-catalytique à propriétés dépolluantes

par La Rédaction du DL | le 23/07/09 à 06h05

☆☆☆☆☆ 6 votes | 371 vues | 0 commentaires

Les automobilistes isérois, qui ont l'habitude d'emprunter tard dans la nuit la rocade Sud, ont pu constater ces derniers soirs une certaine activité aux abords des murs anti-bruit. Depuis lundi en effet, un test inédit est effectué sur cette voie rapide bien connue des habitants de l'agglomération grenobloise. Et si cette voie a été choisie, c'est en raison de ses spécificités qui ne sont pas vraiment de grandes qualités : un trafic automobile très important et une grande pollution aux oxydes d'azote aux abords de lieux d'habitation.

Sur les murs anti-bruit

Et qu'est-ce qui est testé ? Un revêtement photo-catalytique à propriétés dépolluantes. Proposé par la société Ecomat, ce procédé nommé Eco-Coating a été amplement développé au Japon et déjà testé pour ses propriétés auto-nettoyantes sur quelques bâtiments français. Mais pour que ce qui est d'une dépollution autoroutière, seuls des tests en labo ont été réalisés et de façon concluante avant l'expérimentation iséroise.

En réaction à la lumière

Mais comment cela marche ? En bref résumé : est projeté sur ces murs un revêtement transparent, contenant des micro-particules de dioxyde de titane (TiO₂) qui, réagissant à la lumière du soleil, vont grignoter et détruire les fameux oxydes d'azote.

Des analyses poussées

Et le but de ce test ? Valider en grandeur nature l'efficacité de l'application "purification d'air". L'Ascoparg (Association de surveillance de la qualité de l'air sur le sud-Isère) et Tera-Environnement ont d'ailleurs été mandatés pour les études et analyses. Ainsi des mesures vont être prises en septembre, sur la chaussée mais aussi derrière les murs, pour voir si le revêtement arrive à diminuer l'impact de la pollution sur les populations environnantes. Autre point de vérification : « Nous voulons voir si à long terme le revêtement tient bien sur le mur. Pour nous le dioxyde de titane reste un métal lourd qui ne doit pas se balader dans la nature. Il ne s'agit de diminuer un paramètre de pollution en augmentant un autre », précise Marie-Blanche Personnaz directrice de l'Ascoparg. « La récupération des eaux pluviales fait partie de l'expérimentation », explique Pascal Kaluzny avant d'ajouter « la photocatalyse est d'évidence un procédé qui marche, maintenant il faut savoir si sa mise en œuvre est possible à grande échelle sur le terrain. Si oui, ce sera un plus, car lorsqu'on a du mal à réduire la production de pollution, il est toujours intéressant de la détruire après coup ».

Concernant certaines inquiétudes déjà verbalisées (lire ci-contre), Stefano Rizzi président d'Ecomat précise qu'« il y a plus de dioxyde de titane dans les peintures murales que nous utilisons tous, que dans notre revêtement ». Quant à une éventuelle application dans le tunnel de la future rocade Nord, les participants de l'expérience disent tous que l'on n'en est pas encore à ce stade, même si la photo-catalyse peut fonctionner avec 10 à 20% de lumière artificielle...

À savoir

Les participants au projet sont : Ecomat bien sûr - qui envisage, si les expériences sont concluantes, d'implanter une usine en France et peut-être dans notre région -, la direction interdépartementale des routes centre-est- (DIR-CE), l'Ascoparg, Tera-Environnement, l'ADEME et la Région. Avec le soutien des collectivités (Métro, Conseil général et Ville de Grenoble).

Ève MOULINIER

Paru dans l'édition 38H du 23/07/2009 (a27a311a-76fa-11dc-a3f9-73402baf2a9e)

Communes:
GRENOBLE

À lire également :

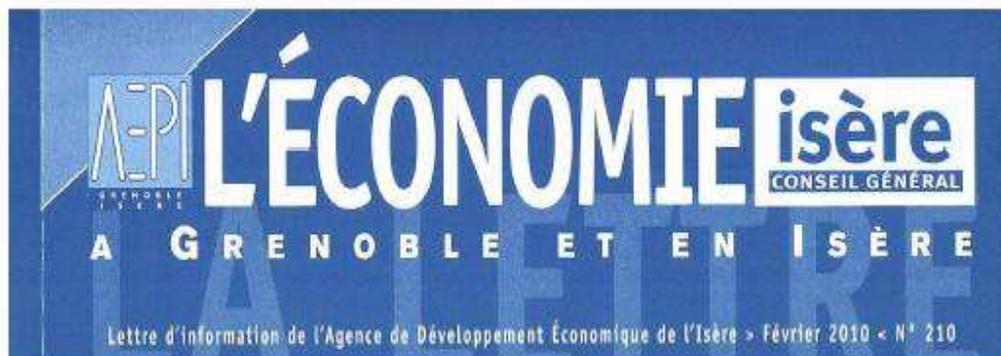
le 23/07/09 :
ENVIRONNEMENT
Une expérience qui interpelle les anti-rocade... Nord

Rocade sud : les murs antibruit passés au crible

○ Durant les nuits du 20, 21 et 22 juillet, les partenaires du projet Éco-coating ont installé un revêtement photo-catalytique sur les murs antibruit de la rocade sud, au niveau du pont Potié à Saint-Martin-d'Hères. L'objectif est d'évaluer les propriétés dépolluantes des solutions photo-catalytiques développées par la société Écomat. L'entreprise Tera-Environnement spécialisée dans l'analyse des contaminations chimiques et l'Ascoparg, l'association agréée pour la surveillance de la

qualité de l'air, sont en charge de l'étude et de l'analyse. Cette expérimentation s'inscrit dans le cadre d'Innov'R. Ce dispositif, lancé par la région Rhône-Alpes, OSEO et l'agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, vise à soutenir financièrement les projets éconnovants d'entreprises régionales. Éco-coating bénéficie ainsi d'un budget de 200 000 euros pour tester l'efficacité de la photo-catalyse pour dépolluer l'air et trouver une solution à la dégradation de la qualité de l'air du bassin grenoblois.

Les Affiches N° 4429 - 24 juillet 2009 p. 13



L'excellence européenne de la photocatalyse s'est réunie à Grenoble lors d'un atelier Cost 540, les 18 et 19 janvier derniers à l'initiative de la société Tera-Environnement et avec le soutien de l'AEPI. Ces deux jours de colloque ont rassemblé des chercheurs européens et des industriels qui ont fait le point sur l'état de l'art de la photocatalyse, considérée comme une des technologies très prometteuses dans le domaine de l'environnement, notamment grâce à ses propriétés dépolluantes. Deux présentations ont mis en avant les compétences iséroise et rhônalpine autour de cette technologie. Normacat, projet porté par dix partenaires dont le chef de fil est Tera-Environnement (Crolles), a pour objectif de développer de nouveaux matériaux et systèmes photocatalytiques pour le traitement de l'air ; labellisé par Axelera (pôle de compétitivité rhônalpin dédié à la chimie et à l'environnement), il bénéficie d'un financement du FUI (Fonds unique interministériel) de 2 M€. Eco-Coating, un démonstrateur financé par la Région Rhône-Alpes et l'Ademe et avec le soutien des collectivités territoriales (Grenoble Alpes Métropole, Conseil Général de l'Isère et Ville de Grenoble) est une expérimentation grandeur nature quasiment unique en Europe pour tester l'impact de la photocatalyse sur un axe routier très fréquenté en utilisant un procédé développé par la société Ecomat. Contact: Pascal Kaluzny (Tera-Environnement) tél. : 04 76 92 10 11 (Crolles), e-mail : courrier@tera-environnement.com

ANNEXE 2 : CONFERENCE COST 540



TERA Environnement

- ECO-COATING
- An investigation of the photocatalytic activity
- by in situ measurements

Des solutions innovantes pour l'analyse de vos environnements.



ECO COATING: the project

Objectives

The project: Studying of the depolluting properties of photocatalytic coatings Batycline and Vercline, marketed by ECOMAT, for outside surfaces, towards the organic contamination (VOC) and nitrogen oxides (NO_x).

- Laboratory validation
- In situ measurements

Des solutions innovantes pour l'analyse de vos environnements.



ECO COATING: the project

Partners / their role within the project

- **ECOMAT**: coating distributor / in charge of the coating
- **DIR-CE**: responsible of the road network maintains / in charge of the safety and logistics aspects
- **ASCOPARG**: Air Quality Survey Association of the Grenoble area / in charge of the NO_x on line monitoring
- **TERA Environnement**: specialist of the chemical contamination / coordinator - in charge of sampling and analysis of VOCs and NO_x

Des solutions innovantes pour l'analyse de vos environnements.



ECO COATING: the project

Financial supports

- ADEME
- Région Rhône-Alpes

Other partners

- AEPI

Des solutions innovantes pour l'analyse de vos environnements.

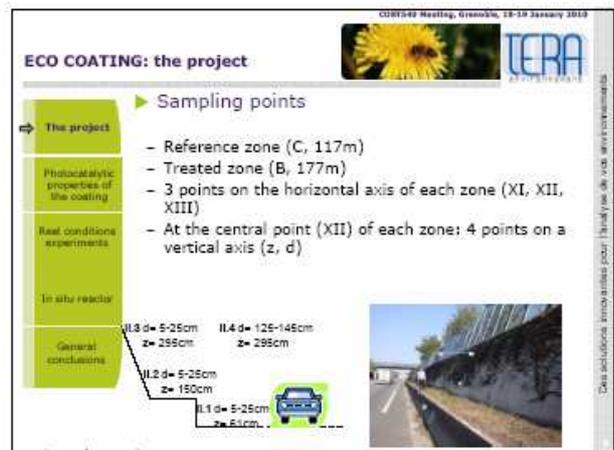


ECO COATING: the project

Site description

- Ring road of Grenoble
- 2 times 2 lanes
- 82000 vehicles/day (annual mean, 2007)
- 4 times 400m of anti noise walls

Des solutions innovantes pour l'analyse de vos environnements.



ECO COATING: the project

Sampling points

- Reference zone (C, 117m)
- Treated zone (B, 177m)
- 3 points on the horizontal axis of each zone (XI, XII, XIII)
- At the central point (XII) of each zone: 4 points on a vertical axis (z, d)

Des solutions innovantes pour l'analyse de vos environnements.

ECO COATING: the project

Means

- On line analysis of NO_x: Megatec 42C
- Passive sampling of NO_x: Ogawa samplers + UV detection (Cary 50 Conc, Varian)
- Passive sampling of carbonyl compounds: Radiello samplers + HPLC-UV detection (DAD series 200, Perkin Helmer)
- Passive sampling of VOCs: Radiello samplers + ATD-GC-MS detection (Clarus 500, Perkin Helmer)
- Titanium in the aerosol: Partisol sampler + ICP-MS detection (Elan DRC II, Perkin Elmer)

The project

Photocatalytic properties of the coating

Real conditions experiments

In situ reactor

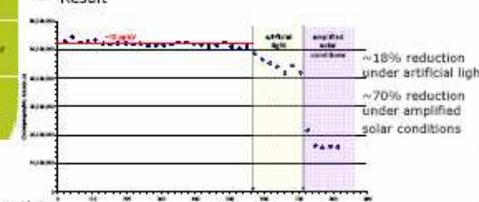
General conclusions



ECO COATING: photocatalytic properties of the coating: lab experiments

Baticline / Toluene

- Experimental conditions
 - Irradiation source: Osram UltraVitalux lamp 300W → amplified solar conditions
 - Effluent concentration: ~10 ppbV
 - Effluent flow rate: 120 ml/min
- Result

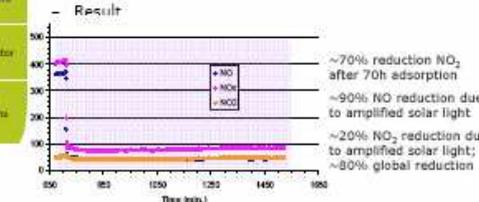


~18% reduction under artificial light
~70% reduction under amplified solar conditions

ECO COATING: photocatalytic properties of the coating: lab experiments

Baticline / NO_x

- Experimental conditions
 - Irradiation source: Osram UltraVitalux lamp 300W (amplified solar spectrum)
 - Effluent concentration: 350 ppbV NO; 200 ppbV NO₂; 550 ppbV NO_x
 - Effluent flow rate: 600 ml/min
- Result



~70% reduction NO₂ after 70h adsorption
~90% NO reduction due to amplified solar light
~20% NO₂ reduction due to amplified solar light;
~80% global reduction

ECO COATING: Real conditions experiments

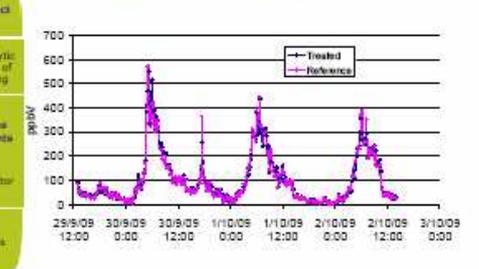
NO_x on line

- Co-location of the 2 analyzers for 2 weeks → validation of the responses
- Location of the analyzers in AII.2 (reference) and BII.2 (treated) zones



ECO COATING: Real conditions experiments

NO on line: 9/29/2009-10/02/2009



ppbV

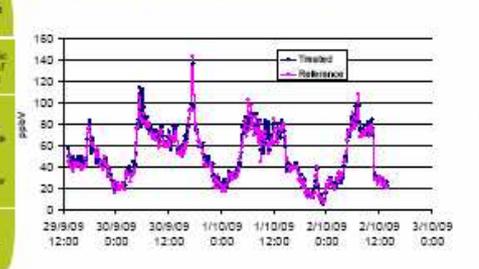
29/9/09 30/9/09 1/10/09 2/10/09 3/10/09

12:00 0:00 12:00 0:00 12:00 0:00

Legend: Treated (blue), Reference (red)

ECO COATING: Real conditions experiments

NO₂ on line: 9/29/2009-10/02/2009



ppbV

29/9/09 30/9/09 1/10/09 2/10/09 3/10/09

12:00 0:00 12:00 0:00 12:00 0:00

Legend: Treated (blue), Reference (red)

ECO COATING: Real conditions experiments

The project ▶ Sampling protocole (NO_x, VOCs)

Photoanalytic properties of the coating

Real conditions experiments

- 2 zones: reference (C) and treated (B)
- 2 sampling points/zone (XII.1 and XII.2)
- 3 samplers/point/contaminant for 12h periods over 3 days and 2 nights (18-20/11/09)

In situ reactor

General conclusions




ECO COATING: Real conditions experiments

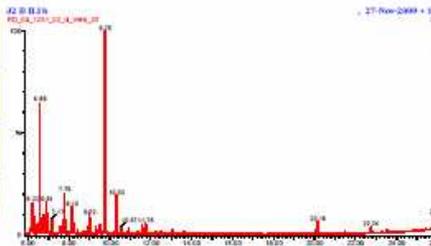
The project ▶ Results VOCs - Chromatogram example

Photoanalytic properties of the coating

Real conditions experiments

In situ reactor

General conclusions




ECO COATING: Real conditions experiments

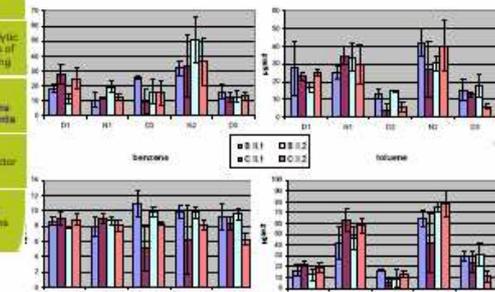
The project ▶ Results for some VOCs

Photoanalytic properties of the coating

Real conditions experiments

In situ reactor

General conclusions



ECO COATING: Real conditions experiments

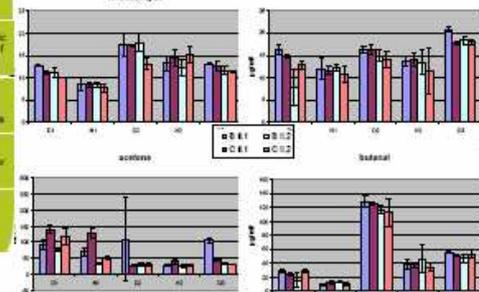
The project ▶ Results for some carbonyl compounds

Photoanalytic properties of the coating

Real conditions experiments

In situ reactor

General conclusions



ECO COATING: Real conditions experiments

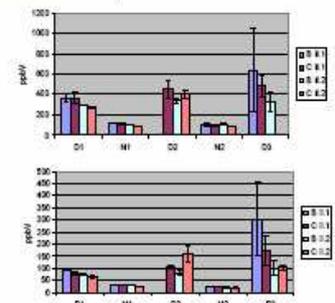
The project ▶ Results for NO_x

Photoanalytic properties of the coating

Real conditions experiments

In situ reactor

General conclusions



ECO COATING: Real conditions experiments

The project ▶ complementary analysis:

- Search of Titanium in the aerosol near the treated wall (Partisol sampler ~100L, ICP-MS analysis) → not significantly different from the blank
- Comparison of the titanium and the nitrates within the run off waters on the treated and reference walls → globally, the concentration in ion (NO₃⁻ and NO₂⁻) is more important in the water of the treated zone

Photoanalytic properties of the coating

Real conditions experiments

In situ reactor

General conclusions




CONF48 Meeting, Grenoble, 18-19 January 2019

ECO COATING: Real conditions experiments



Main results

- The protocol is actually applicable for a field experiment.
- No significant effect of the photocatalytic coating can be macroscopically observed in the condition of the experiment neither for NO_x than for major VOCs.
- No transfer of titanium from the coating to the atmosphere

Des solutions innovantes pour l'analyse de vos environnements

CONF48 Meeting, Grenoble, 18-19 January 2019

ECO COATING: in situ reactor



Objectives:

- Validating the presence of the coating on the wall.
- Estimating the photocatalytic purification efficiency on the atmosphere (at the reactor scale and macroscopically).

Des solutions innovantes pour l'analyse de vos environnements

CONF48 Meeting, Grenoble, 18-19 January 2019

ECO COATING: in situ reactor



Experimental protocol

- Reactor: 55x35x30 → 58L.
- Irradiation source: Osram UltraVitalux, 300W inside the reactor.
- Alternation of irradiation and not of a unit surface (~0.2m²) on the treated zone (B) for about 30 min periods.
- Comparison of NO_x concentration at the reactor outlet under or without artificial irradiation
- Data collection every minutes.

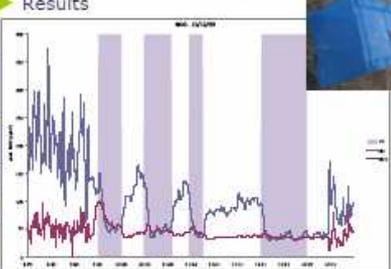
Des solutions innovantes pour l'analyse de vos environnements

CONF48 Meeting, Grenoble, 18-19 January 2019

ECO COATING: in situ reactor



Results



~55% reduction on NO
~no effect on NO₂

Des solutions innovantes pour l'analyse de vos environnements

CONF48 Meeting, Grenoble, 18-19 January 2019

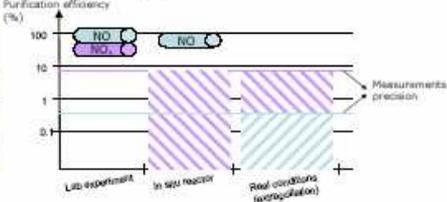
ECO COATING: in situ reactor



Comments

- Evidence that the photocatalytic coating as been deposited.
- Lab and in situ reactor provide concordant information (NO_x).

Purification efficiency (%)



Des solutions innovantes pour l'analyse de vos environnements

CONF48 Meeting, Grenoble, 18-19 January 2019

ECO COATING: general conclusions



General conclusions:

- A real conditions field experiment was brought to a successful conclusion to investigate de depolluting effect on traffic induced VOCs and NO_x of a photocatalytic cover.
- This depollution effect is macroscopically not significant neither for NO_x than for VOCs regarding the measurement precision (~10%).
- It is nevertheless obvious that the coating tested in this study presents photocatalytic properties in order to reduce NO_x and some VOCs concentration.
- We also show that the coating don't seems to migrate to the environment.

Des solutions innovantes pour l'analyse de vos environnements