Date de dépôt : 5 mai 2008

Rapport du Conseil d'Etat

au Grand Conseil sur la motion de Mme et MM. Eric Leyvraz, Philippe Guénat, Antoine Bertschy, Gilbert Catelain, et Olivier Wasmer et Sandra Borgeaud : Genève, capitale de l'environnement, à la pointe des technologies nouvelles

Mesdames et
Messieurs les députés,

En date du 16 octobre 2007, le Grand Conseil a renvoyé au Conseil d'Etat une motion qui a la teneur suivante :

Le GRAND CONSEIL de la République et canton de Genève considérant:

– *que la pollution de l'air est un problème de santé publique;*
– *que des techniques passives d'amélioration de la pureté de l'air arrivent sur le marché,*

invite le Conseil d'Etat

– *à prendre en compte les essais étrangers probants (en l'espèce italiens) de matériaux de construction de type photocatalytique qui neutralisent les polluants atmosphériques ;*
– *à encourager l'utilisation de ceux-ci dans les constructions des entreprises genevoises et de l'Etat, notamment dans le futur bâtiment de l'environnement.*

ATAR ROTO PRESSE – 400 ex. – 05-2008

RÉPONSE DU CONSEIL D'ÉTAT

La motion 1741, adoptée par le Grand Conseil le 16 octobre 2007, a pour objectif d'encourager les pouvoirs publics à utiliser, dans les chantiers dont ils sont les maîtres d'ouvrage, des produits à base de dioxyde de titane (TiO_2) dont on sait qu'ils présentent des propriétés dépolluantes intéressantes. L'utilisation de ces matériaux permettrait d'améliorer la qualité de l'air, en particulier dans les zones de l'agglomération la plus dense.

1. Les propriétés du dioxyde de titane

Les produits à base de TiO_2, sous forme de microparticules cristallines, sont utilisés depuis longtemps. Le TiO_2 est en effet un oxyde blanc possédant un indice de réfraction élevé qui lui procure un grand pouvoir opacifiant. Actuellement, il est à la base de peintures blanches, de plastiques, de différents cosmétiques comme notamment des dentifrices et des crèmes solaires. Il est aussi utilisé comme colorant alimentaire sous le nom de E 171. Sur la base d'études expérimentales et épidémiologiques déjà anciennes, les particules micrométriques de TiO_2 sont considérées comme inertes et non-toxiques.

Cette substance présente des propriétés photocatalytiques et hydrophiles qui ont suscité un intense intérêt scientifique. La photocatalyse est une réaction chimique qui repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur (en l'occurrence le TiO_2), grâce à l'action du rayonnement solaire.

Cette réaction est présente naturellement dans l'environnement mais, sans le catalyseur, elle procède très lentement. Le processus de photocatalyse peut aussi se dérouler à l'intérieur même d'une cellule biologique. Il permet donc d'oxyder les composés organiques présents à l'intérieur de cellules, ce qui peut conduire à la destruction de ces dernières.

Selon l'abondante littérature à disposition (voir notamment Three Bond Technical News, 2004[1]; Laplanche et Pehuet, 2005[2]; Fujishima et Zhang, 2006[3]), la photocatalyse est efficace non seulement pour convertir chimiquement les gaz polluants de l'air tels que les NO_X, les composés

[1] Three Bond Technical News (2004) : Titanium-oxide photocatalyst, 1
[2] A. Laplanche, N. Pehuet (2005): La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence, La Revue Trimestrielle du Réseau Ecrin, 60
[3] A. Fujishima, X. Zhang (2006): Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches, C. R. Chimie, 8

organiques volatils (COV), les particules et l'ozone mais également pour éliminer les microorganismes tels que les bactéries, les virus, les moisissures, les champignons, les mousses ou les algues. La photocatalyse permet aussi d'éliminer des huiles végétales, des hydrocarbures, des odeurs, les fumées de tabac, etc. Ces propriétés sont connues depuis au moins dix ans et ont fait l'objet de nombreux développements industriels, en particulier au Japon (voir Fujishima, Hashimoto et Watanabe et al., 1999[4]). Depuis quelques années, des entreprises européennes mettent sur le marché des produits à base de TiO_2 utilisant le principe de photocatalyse. On peut indiquer en particulier que certaines peintures contenant du TiO_2 sont utilisées pour leurs propriétés bactéricides et fongicides, par exemple en milieu hospitalier.

Les propriétés hydrophiles du TiO_2 (voir Fujishima, Hashimoto et Watanabe, 1999) permettent à l'eau de former un film continu, plutôt que des gouttelettes, sur un matériau traité avec cette substance. Cet effet empêche notamment la formation de buée et a pour conséquence que l'eau s'écoule régulièrement. Les salissures, qui se fixent au substrat lorsque l'eau s'évapore, sont éliminées avec le liquide. Les moisissures, décomposées par la photocatalyse, ne peuvent pas se fixer. Cette propriété, à l'origine des vertus autonettoyantes du TiO_2, est particulièrement intéressante dans le cas de bâtiments en verre ou de murs exposés à la pluie et à la poussière.

2. Les applications dans les domaines de la construction

Dans le cadre de la présente réponse, le département des constructions et des technologies de l'information (DCTI) a effectué une synthèse des connaissances actuelles concernant l'utilisation des produits à base de TiO_2 dans le domaine du bâtiment. Pour ce faire, mandat a été donné à un bureau d'ingénieurs qui a soumis un rapport très complet sur la question (voir annexe 1). Certains éléments de ce rapport sont résumés ci-dessous.

Domaine du bâtiment

Actuellement, une grande variété de produits sont sur le marché européen. En exemple, on peut citer :

– des carrelages bactéricides qui peuvent être utilisés dans les hôpitaux, les piscines ou les cuisines;
– des verres, des plaques ou des carrelages pour revêtement de façade qui, traités avec un produit contenant du TiO_2, ont des propriétés autonettoyantes et dépolluantes;

[4] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe (1999): Photocatalysis: fundamentals and applications, BKC, Inc

– des pavés, des coulis pour revêtement routier, des carrelages ou des peintures à effet dépolluant utilisés notamment sur les trottoirs de zones piétonnes ou à l'intérieur de tunnels illuminés par de la lumière UV;
– des carrelages ou des peintures utilisés pour couvrir des bassins et servant à purifier l'eau ou éviter les odeurs nauséabondes;
– des fenêtres traitées au TiO_2, évitant la formation de condensation.

Ces produits ont déjà été utilisés dans nombre de projets importants en Europe ou au Japon et présentent un réel intérêt, bien qu'il ne soit pas encore possible de tirer des conclusions à long terme. En particulier, certaines sources indiquent que la présence de TiO_2 pourrait diminuer la résistance du béton, un effet qui pourrait bien n'avoir de conséquences graves qu'à long terme.

Concernant les prix, le rapport élaboré sous mandat du DCTI cite deux exemples:
– le béton lié avec un ciment contenant du TiO_2 reviendrait à environ 3,7 fois le prix d'un béton normal;
– le traitement des vitrages avec un produit à base de TiO_2 a pour conséquence d'accroître le prix total de la fenêtre d'environ 100 %.

Revêtements routiers

Plusieurs tests grandeur nature ont été réalisés concernant le revêtement de routes, notamment en France, en Italie et au Japon. Dans certains cas, la chaussée et les trottoirs ont été enduits de revêtements à base de TiO_2 ou des pavés à base de ciment photocatalytique ont été utilisés. Dans d'autres cas, on a choisi de ne couvrir que les trottoirs, certaines expériences ayant montré que les traces de pneu empêchent ou freinent la réaction photocatalytique.

La pose d'un revêtement routier à base de TiO_2 nécessite, selon les informations obtenues par la division de la voirie cantonale du DCTI, une mise hors circulation de 5 jours (temps de séchage du produit). Compte tenu du fait que la mise en place du produit n'est pas possible en période de pluie, la durée de pose est considérée comme étant un handicap majeur. Enfin, avec les coulis à base de TiO_2 à disposition actuellement, la chaussée deviendrait imperméable à l'eau, ce qui représente un problème pour les sols à proximité de la chaussée et n'est pas compatible avec le concept de gestion de l'eau à la parcelle. Pour le surplus, cela peut également avoir un effet sur l'adhérence des pneus à la route.

Au niveau du coût, il appert qu'un revêtement à base de TiO_2 est deux à trois fois plus cher qu'un revêtement routier traditionnel.

Performances acoustiques

Tout traitement d'une surface poreuse par un enduit ou une peinture réduit dans une certaine mesure le coefficient d'absorption phonique et, par conséquent, l'efficacité en terme de réduction du bruit. Traiter la surface des enrobés ou introduire un produit nouveau dans une composition extrêmement complexe de ces enrobés nécessite donc qu'on en évalue au préalable les effets phoniques. Il en va de même pour le traitement de la surface des écrans antibruit.

Les enrobés phono-absorbants et les écrans antibruit sont souvent les seuls dispositifs (ou les moins contestés) permettant d'apporter une certaine réduction du bruit dans les rues à fort trafic routier. Avant que des enduits routiers photocatalytiques ne soient utilisés largement, les instances fédérales compétentes (laboratoire d'essai des matériaux et de recherche et office fédéral des routes) devront vérifier scientifiquement que lesdits matériaux préservent leurs caractéristiques acoustiques.

3. Élimination des matériaux contenant du TiO_2

Peu d'informations existent pour l'instant concernant l'élimination des matériaux photocatalytiques ou les possibilités de recyclage. Il n'a pas été possible d'obtenir des précisions concernant les quantités de TiO_2 contenues dans les matériaux ni sur l'identité des adjuvants et additifs présents, dont la nature ou les propriétés pourraient influencer le traitement en fin de vie. Aucune conclusion quant aux possibilités de recyclage de ces matériaux n'a pu être faite par le service de géologie, sols et déchets du département du territoire (DT). Il est cependant important de noter que le recyclage des déchets minéraux présente systématiquement une phase de concassage. Lors de ce traitement, des poussières sont produites qui pourraient être toxiques (voir point 5).

4. Performances en matière de dépollution

Les travaux en laboratoire, notamment ceux effectués dans le cadre du projet de recherche et de développement européen PICADA (Photocatalytic Innovative Coverings Application Assessment) ainsi que le suivi des tests grandeur nature en France et en Italie ont permis de confirmer et de quantifier les performances en matière de dépollution. Celles-ci ne sont plus à mettre en doute. Dans des situations test, on estime que la réduction des concentrations de NO_X peut aller de 20 % dans les cas les plus défavorables à 80 % dans les cas favorables. La vitesse de réaction dépend de la concentration initiale en NO. Ainsi, la dégradation du NO est plus rapide lorsque sa concentration est

plus élevée. Comme certains tests le montrent, l'effet photocatalytique est donc particulièrement efficace pour réduire les pics de pollution.

Il faut noter cependant que ces tests ont été effectués jusqu'ici sur de brèves périodes (un jour, une semaine). Des mesures à long terme, avec enregistrement en continu, notamment pour voir si l'effet photocatalytique décroît avec le temps et comment il évolue au cours des saisons, ne sont pas encore à disposition. On peut cependant déjà conclure que les produits à base de TiO_2 sont d'un grand intérêt pour la protection de l'air.

Pour donner une idée des surfaces qu'il faudrait couvrir pour obtenir une réduction significative des immissions de NO_2 dans une rue relativement étroite bordée de bâtiments continus et élevés (dite rue canyon) à fort trafic, un calcul rapide et indicatif a été effectué sur l'exemple du boulevard du Pont-d'Arve. Ce test indique qu'il faudrait couvrir environ un tiers des surfaces totales à disposition (façades, trottoirs, voies de circulation) avec un produit photocatalytique pour obtenir une diminution des immissions suffisante pour s'approcher des valeurs limites d'immission pour le NO_2 fixées dans l'ordonnance sur la protection de l'air (RS 814.318.142.1, OPair).

5. Effets toxiques sur l'environnement et sur l'homme

Impact sur la qualité des eaux

La dégradation des NO_X par photocatalyse produit des nitrates (NO_3^-). Si les NO_X sont des polluants de l'air, les nitrates polluent l'eau puisqu'ils favorisent la croissance des végétaux aquatiques conduisant à l'eutrophisation des rivières.

Dans la littérature, certaines sources affirment que les nitrates produits restent associés au ciment ou au béton dans lequel sont incluses les particules de TiO_2. Il est cependant vraisemblable qu'une bonne partie de ces substances est éliminée avec l'eau de pluie et se retrouve dans les cours d'eau. Il est donc légitime d'évaluer la quantité de nitrates qui pourraient être produits et son impact sur la qualité des eaux. Un calcul approximatif montre que si l'on couvrait par des produits à base de TiO_2 un tiers des surfaces à disposition sur les communes de la Ville de Genève et de la Ville de Carouge (pour assurer le respect de la valeur limite d'immission pour le NO_2 fixées dans l'OPair), la production de nitrates serait d'environ 1,5 tonne par an. Le service cantonal de l'écologie de l'eau évalue à près de 40 000 tonnes par an le stock de nitrates charrié par le Rhône. L'apport de nitrates dus à la photocatalyse serait donc relativement faible par rapport aux concentrations actuelles dans le Rhône. Des cours d'eau de plus faible importance et dont la teneur en nitrates est plus importante (l'Aire ou la Drize) pourraient cependant subir des pics de

pollution locale lors de situations particulières (sécheresse et ensoleillement intensif suivis d'orages violents).

Risques sanitaires et aspects de toxicologie environnementale

Comme il est souligné plus haut, les réactions chimiques se font à la surface des particules de TiO_2. Afin d'accroître l'efficacité de la substance, il est important que la somme de toutes les surfaces des particules de TiO_2 par m^2 soit la plus élevée possible. Pour cette raison, le TiO_2 est utilisé sous forme de particules nanométriques (de diamètre inférieur à 100 nm) pour les applications où l'on recherche les propriétés photocatalytiques ou hydrophiliques.

Contrairement au TiO_2 microcristallin, les nanoparticules de TiO_2 sont une substance à considérer comme nouvelle, dont les effets sanitaires et écotoxicologiques sont mal connus. Les risques qu'elles présentent notamment pour la santé proviennent non pas tellement de leur nature chimique mais surtout de leur très petite taille et de la réactivité des atomes qui se trouvent à la surface des particules. Dans le cas du TiO_2, nanométrique, environ 40 % de tous les atomes de titane se trouvent à la surface des particules. C'est d'ailleurs justement cette très grande réactivité qui fait leur intérêt, notamment en tant que bactéricide.

En Suisse, un rapport[5] édité conjointement entre l'office fédéral de l'environnement (OFEV) et l'office fédéral de la santé publique (OFSP) souligne le manque de connaissances concernant les risques potentiels des nanoparticules synthétiques en général. Les deux offices ont ainsi lancé un plan d'action de recherche et de développement concernant les nanoparticules. Par ailleurs, un groupe de scientifiques français s'est réuni en 2007 pour évaluer les connaissances actuelles concernant les impacts sur la santé et l'environnement des nanoparticules de TiO_2 incluses dans les matériaux de construction. Ce forum a lui aussi permis de mettre en lumière le manque de connaissances concernant la toxicité de ces particules et a recommandé une réévaluation de celle-ci. Dans son rapport sur le sujet ci-annexé, le service cantonal de toxicologie industrielle et de protection contre les pollutions intérieures du DT fait le tour de la question de manière

[5] Meili C., Widmer M., Husmann F., Gehr P., Blank F., Riediker M., Schmid K., Stark W., Limbach L. 2007 : Synthetische Nanomaterialien. Risikobeurteilung und Risikomanagement. Grundlagenbericht zum Aktionsplan. Umwelt-Wissen Nr 0721. Bundesamt für Umwelt und Bundesamt für Gesundheit, Bern. 284 S, page 29, (www.bafu.admin.ch/publikationen/index.html?action=show_publ&lang=de &id_thema=30&series=UW&nr_publ=0721)

détaillée. Il recommande d'attendre les résultats du programme de recherche lancé par l'OFEV et l'OFSP avant de commercialiser largement les matériaux de construction à base de TiO_2 nanoparticulaire.

6. Conclusion

Les matériaux de construction à base de TiO_2 ou enduits avec des produits contenant cette substance présentent un grand intérêt du point de vue de la qualité de l'air au vu de son effet dépolluant aussi bien sur les NO_X que sur les COV, l'ozone et les particules fines. L'effet photocatalytique demande cependant à être mieux documenté dans le cadre des projets pilotes en cours à l'étranger.

Dans le domaine du bâtiment, les différents produits contenant du TiO_2 sont aussi intéressants du fait de leurs propriétés autonettoyantes. Ils sont d'ailleurs principalement utilisés dans ce but actuellement. Pour les revêtements routiers, il apparaît cependant que ces produits sont encore difficiles à mettre en œuvre et plutôt chers. En outre, les particules fines émises suite à l'abrasion des revêtements routiers pourraient être cancérigènes. Enfin, les caractéristiques phono-absorbantes des enduits routiers pourraient être modifiées, si ce n'est perdues. Là aussi, les projets pilotes en cours permettront vraisemblablement de mettre au point des produits plus simples d'usage et moins onéreux. Ils devraient aussi permettre de vérifier le comportement acoustique.

Du point de vue sanitaire et écotoxicologique, les impacts sur la santé et l'environnement demandent encore à être étudiés de manière beaucoup plus approfondie, les connaissances en la matière étant très lacunaires. Il serait regrettable d'utiliser à très grande échelle des produits qui se révéleront dangereux dans quelques années.

Ainsi, malgré leur intérêt évident pour la dépollution de l'air, le Conseil d'Etat ne souhaite pas encore utiliser les produits à base de TiO_2 nanoparticulaire à large échelle sur les chantiers de l'Etat. Il n'entend pas non plus encourager leur utilisation dans les constructions des entreprises privées. Les services de l'Etat relevant du DCTI et du DT suivront cependant attentivement les résultats des projets en cours à l'étranger ainsi que les résultats des projets lancés dans le cadre du programme d'action de la Confédération. Dès que les évaluations toxicologiques seront satisfaisantes, le Conseil d'Etat évaluera dans quels types de chantiers (et pour quelles applications) il est le plus judicieux d'utiliser des matériaux à base de TiO_2, ceci en tenant compte des coûts, des propriétés acoustiques et des impacts potentiels pour la qualité des eaux.

Au bénéfice de ces explications et en remerciant les auteurs de la motion d'avoir attiré son attention sur une technologie prometteuse, le Conseil d'Etat vous invite, Mesdames et Messieurs les députés, à prendre acte du présent rapport.

AU NOM DU CONSEIL D'ETAT

Le chancelier : Le président :
Robert Hensler Laurent Moutinot

Annexes :

1) *Etude concernant la photocatalyse appliquée aux bâtiments de Weinmann-Energies SA, WE 0818040, de janvier 2008*
2) *Rapport : Motion M1741 - aspects de toxicologie environnementale et sanitaire du STIPI du 22 janvier 2008*

ANNEXE 1

Weinmann-Energies SA
Ingénieurs-conseils EPFL-SIA-USIC

ETAT DE GENEVE

Etude concernant la photocatalyse appliquée aux bâtiments

WE 0818040
Janvier 2008

Route d'Yverdon 4 – Case postale 396 – CH-1040 Echallens
Tél. 021/886 20 20 – Fax 021/886 20 30 – E-mail : info@weinmann-energies.ch

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION 3

1.1. CONTEXTE 3
1.2. OBJECTIFS DE L'ÉTUDE 3

2. CONCEPT GENERAL 4

2.1. RÉACTIONS PHOTOCATALYTIQUES 4
2.2. PROPRIÉTÉS HYDROPHILES 6
2.3. APPLICATIONS POUR LE PROCÉDÉ DE PHOTOCATALYSE 8
2.4. QUELQUES BASES SUR LE TIO2 10
2.4.1. Généralités 10
2.4.2. Toxicité du TiO2 11
2.4.3. Analyse de cycles de vie de produits traités au TiO2 12
2.5. LUMIERE 13

3. PRODUITS COMMERCIALISÉS 15

3.1. PROJET EUROPÉEN PICADA 15
3.1.1. Objectifs 15
3.1.2. Résultats 16
3.2. PRODUITS LIES AUX FAÇADES 17
3.3. COLLECTIF OCEAN 22
3.4. AUTRES PRODUITS 22

4. NOCIVITE POUR L'ENVIRONNEMENT ET TOXICITE POUR L'HOMME DES PRODUITS DECOULANT DU PROCESSUS DE PHOTOCATALYSE 23

4.1. NITRATES (NO_3) 23
4.2. SOUS-PRODUITS DES POLLUANTS ORGANIQUES 25

5. ANALYSE ET RECOMMANDATIONS 26

6. BIBLIOGRAPHIE 27

1. INTRODUCTION

1.1. Contexte

Suite au dépôt de la motion M1741 au Grand Conseil du Canton de Genève concernant la possibilité d'utiliser le procédé de photocatalyse sur les bâtiments publics dans la perspective d'améliorer la qualité de l'air, le Département des Constructions et des Techniques de l'Information (DCTI) doit prendre position.

Le bureau Weinmann-Energies SA a été mandaté pour une recherche des informations à ce sujet, afin que le DCTI puisse donner au Grand Conseil une réponse éclairée sur l'utilisation du procédé de photocatalyse sur le parc immobilier genevois.

1.2. Objectifs de l'étude

L'objectif de la présente étude est d'évaluer et de synthétiser les avantages et inconvénients du procédé de photocatalyse dans le domaine des bâtiments. La photocatalyse étant appliquée à des domaines très variés, nous avons limité nos recherches à son utilisation sur l'enveloppe des bâtiments. Nous avons recherché des informations existantes dans la littérature disponible et les tests déjà effectués dans les différents pays européens. Nous avons examiné l'intérêt du procédé pour la dépollution de l'air ainsi que les aspects concernant la toxicité pour les personnes, l'eau et les organismes aquatiques.

Après une courte présentation du procédé, nous avons mis l'accent sur le projet PICADA (Photocatalytic Innovative Coverings Applications for Depollution Assessment) qui doit être considéré comme le moteur européen scientifique et économique du développement industriel du procédé. Nous avons ensuite relevé les principaux produits utilisés pour la photocatalyse dans le domaine du bâtiment ainsi que les fournisseurs. Nous avons poursuivi par l'examen de la toxicité éventuelle des produits et sous-produits issus du procédé. Nous avons enfin résumé le résultat de nos recherches et émis quelques recommandations.

2. CONCEPT GENERAL

2.1. Réactions photocatalytiques

Le principe général a été expliqué à de nombreuses reprises par des chimistes et est scientifiquement prouvé. L'étude portant sur l'application de la photocatalyse sur l'enveloppe des bâtiments, nous ne faisons ici que résumer son principe.

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur, le plus souvent du dioxyde de titane TiO_2, grâce à l'action du rayonnement solaire. Ce processus d'oxydoréduction peut se résumer ainsi.

1. Production et séparation de paires « électron (e-) - trou positif (h+) »

Sous l'action des UV naturels ou artificiels (longueur d'onde < 380 nm), les électrons extérieurs sont excités, passent de la bande de valence à celle de conduction, libérant des électrons et créant des trous positifs. 2 réactions peuvent avoir lieu :

- la photolyse de l'eau : $H_2O \Rightarrow H^+ + \cdot OH + e^-$
- l'oxygène de l'air régit à son tour avec l'électron : $O_2 + e^- \Rightarrow O_2^-$

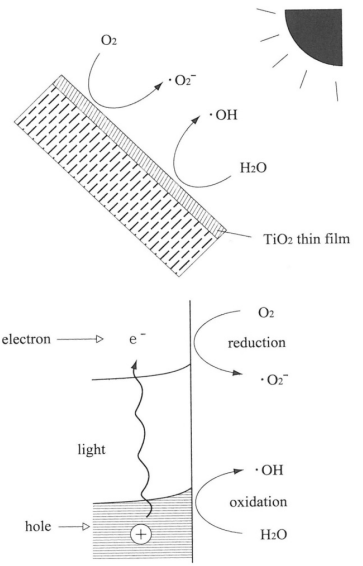


Figure 1 : Photocatalyse, réactions de réduction et d'oxydation (Fujishima et al, 1999)

En résumé : $H_2O + O_2 \Rightarrow H^+ + O_2^- + \cdot OH$

Les phénomènes décrits ci-dessus ont lieu à la surface des partiales de TiO_2. Par conséquent, pour qu'il y ait de nombreuses réactions, il est important que la surface spécifique du TiO2, c'est-à-dire la somme de toutes les surfaces des particules de TiO2 par m2, soit le plus élevée possible. C'est pourquoi le TiO2 utilisé dans des applications de photocatalyse est composé de nanoparticules. Le TiO2, en tant que catalyseur, n'est pas consommé par les réactions et donc le processus peut se répéter indéfiniment.

La présence du catalyseur accélère les réactions d'oxydation des NOx en NO3 et de transformation des COV en CO2 et H2O qui ont lieu de toute manière. Nous décrivons ci-dessous ces réactions.

2. Réactions avec les NOx

Le radical hydroxyle (· OH) est très réactif et oxydant. Il peut transformer les NO2 en NO3-

$$NO_2 + OH \Rightarrow H^+ + NO_3^-$$

Le superoxyde (O2-) peut transformer les NO en nitrates.

$$NO + O_2^- \Rightarrow NO_3^-$$

Les nitrates sont soit neutralisés par le substrat (formation de $CaNO_3$), soit lessivés. Le chapitre 5.1 aborde la question de la quantité de nitrates produite.

3. Réactions avec les composés organiques

Les composés organiques sont des molécules contenant du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène. Ils réagissent avec les radicaux hydroxyles et les superoxydes dans des réactions en cascade pour aboutir finalement à du CO_2 et du H_2O. Les composés organiques étant en général plus facilement oxydés que l'eau, il n'est donc pas impossible que ceux-ci réagissent directement avec les trous positifs.

Composés organiques => CO_2 et H_2O

Le processus de photocatalyse peut traverser la membrane cellulaire, il permet non seulement d'éliminer les composés organiques mais également des micro-organismes.

Par conséquent, la photocatalyse est efficace contre les COV, les PM10, les bactéries, les virus, les moisissures, les champignons, les mousses, les algues, les huiles végétales, les hydrocarbures, les odeurs, la fumée du tabac, etc.

Par exemple, le procédé vient à bout des bactéries les plus tenaces, comme les staphylocoques dorés, mais pas de façon instantanée. Les expériences en laboratoire ont montré qu'il fallait environ 1 heure pour éliminer 99.9% avec une illumination de 1000 Lux (*Fujishima et al, 1999*). Les applications dans le domaine médical, qui nécessite un milieu stérile et rencontrent périodiquement des problèmes avec des souches de germes pathogènes résistantes, paraissent évidentes.

Lorsque le TiO_2 est utilisé pour des applications bactéricides, il est parfois associé à l'argent, également bactéricide.

Indirectement, le processus de photocatalyse agit contre la formation de l'ozone O_3. Cette molécule, irritant les voies respiratoires, est formée par une réaction entre les UV et les COV respectivement les NOx. En diminuant ces derniers, nous réduisons également l'ozone troposphérique.

L'Europe a rapporté que la nature des COV était selon l'ordre suivant : transport (42%), solvants industriels (18%), procédés chimiques (12%), déchets de l'agriculture (10%), solvants non-industriels (9%), combustion (5%) et de la chimie/pétrochimie (5%) (*www.wikipedia.org*).

2.2. Propriétés hydrophiles

L'angle entre l'eau et une surface donnée détermine si le matériau constituant cette surface est hydrophobe. S'il est hydrophobe, l'angle est grand, des gouttelettes se forment, ou si celui-ci est hydrophile, l'angle est petit, le liquide aura tendance à « s'étaler ».

Dans la nuit, le TiO_2, en tant que catalyseur, sera hydrophobe. Par contre, dès qu'il est soumis à un rayonnement UV, l'angle entre la surface traitée et l'eau va diminuer jusqu'à devenir presque nul et donc l'eau va constituer un film fin uniforme. Le TiO_2 est super-hydrophile. Cet effet va notamment empêcher la formation de buée sur les vitrages et permettre à l'eau de s'écouler régulièrement sur une surface, permettant une meilleure élimination des salissures.

Normalement, la propriété hydrophile du TiO_2 s'arrête en même temps que le rayonnement UV. Cependant, il est possible d'amplifier ce phénomène en combinant le photocatalyseur avec une substance qui peut contenir de l'eau dans sa structure, par exemple du dioxyde de silicium ou gel de silice. Dans ce cas, la qualité super hydrophile du TiO_2 est conservée, même lorsqu'il n'y a plus de lumière, pendant plusieurs jours. S'il n'y a plus de rayonnement UV pendant une certaine période, la surface redeviendra lentement hydrophobe. Les qualités hydrophiles du TiO_2 réapparaîtront alors avec le rayonnement UV!

Le rayonnement UV permet les deux processus de photocatalyse et de superhydrophilie, mais ce sont deux phénomènes différents. A ce jour, le TiO_2 est la seule substance connue qui les combine.

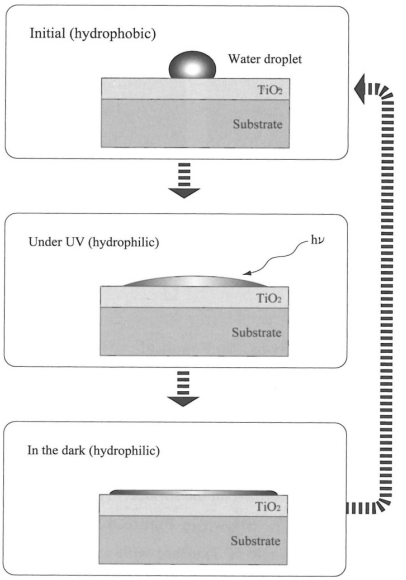


Figure 2 : Effet hydrophile d'un revêtement TiO_2 sous l'effet des rayons UV (Fujishima et al, 1999)

2.3. Applications pour le procédé de photocatalyse

En résumé, nous pouvons recenser les 3 effets suivants sur les revêtements qui ont été traités par des nanoparticules de TiO_2 :

Dégradation de la matière organique
Matière organique => CO_2 et H_2O (C)

Dégradation des NOx
NOx => NO_3^- (N)

L'effet hydrophile (H)

Nous avons trouvé dans la littérature de nombreux usages qui reposent sur ces 3 effets. Un résumé de ces recherches se trouve dans la figure et le tableau ci-dessous :

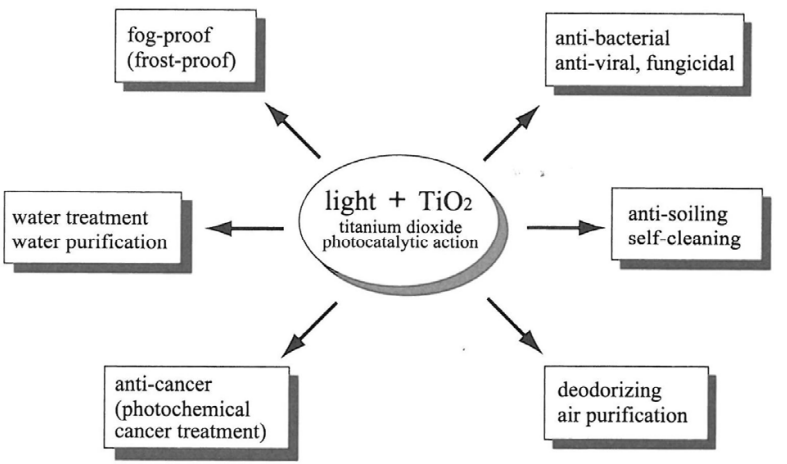


Figure 3 : Différents domaines d'application de la photocatalyse (Fujishima et al, 1999)

Usages	Effet	Produits	Localisation	Application/commentaire
Bactéricide	C	Carrelage	Intérieur	Hôpitaux, piscines, sanitaires, cuisines, etc.
Sporicide (donc anti-moisissures)	C	Carrelage	Intérieur	
Antisalissure/auto-nettoyage	H&C	Verres, peintures, plaques pour revêtement de façades, carrelage	Extérieur et intérieur	Préservation de l'aspect des bâtiments, diminution des interventions et des produits de nettoyage Intérieur action sur les fumées dues au tabagisme
Dépollution de l'air, NOx	N	Revêtement de routes, revêtements de façades, peintures	Extérieur : centre-ville, tunnels Intérieur : parking souterrain	Sur les façades des bâtiments, des murs, des routes
Dépollution de l'air, COV	C	Revêtement de routes, revêtements de façades, peintures	Extérieur : centre-ville, tunnels Intérieur : parking souterrain	Gaz à effet de serre Responsable d'asthme
Purification de l'eau	C	Revêtements de bassins	Extérieur	STEP
Anti-odeurs	C	Revêtements de façades, revêtement de bassins de stockage d'effluents nauséabonds	Intérieur et extérieur	Intérieur : odeurs de tabac Parfois associé au charbon actif

A priori, ces effets sont simultanés sur toutes les surfaces traitées au TiO_2. Cependant, les nanoparticules de TiO_2 sont souvent traitées en surface pour amplifier l'un de ces effets (par exemple, TiO_2 bombardé par de l'argent qui est également bactéricide => l'action bactéricide des surfaces traitées est augmentée). L'efficacité des différentes applications n'est donc pas forcément la même pour tous les phénomènes!

De par l'aspect innovant des applications industrielles du procédé de photocatalyse, celles-ci sont protégées par des brevets. Par conséquent, il est difficile, voire impossible, de trouver des données techniques précises sur les produits qui sont sur le marché, car ces données ne font pas partie du domaine public.

Les applications de la photocatalyse sont développées industriellement au Japon depuis le milieu des années 1990, principalement dans des applications d'auto-nettoyage, bactéricides, de dépollution de l'air intérieur et antibuée. De nombreux brevets concernant l'aspect hydrophile du TiO_2 sont détenus par l'entreprise TOTO inc.
(HYDROTECT, http://www.toto.co.jp/docs/hyd_patent_en/patent.htm)

Le projet européen PICADA (voir chapitre 3.1), quant à lui, a développé des revêtements de façades (ciments et peintures) qui permettent d'améliorer la qualité de l'air, NOx principalement et COVs. Dans le cadre de cette étude, c'est ces effets de dépollution de l'air qui nous intéressent.

2.4. Quelques bases sur le TiO2

2.4.1. Généralités

Le dioxyde de titane, TiO_2, est un semi-conducteur qui se trouve sous 4 formes cristallographiques : le rutile, l'anastase, la brookite et le TiO_2 (B). Seules les deux premières formes sont utilisées dans l'industrie. Le titane est un élément abondant dans la terre, il représente 0.05% de sa masse totale.

Le dioxyde de titane a été découvert en 1791 et commercialisé à partir de 1920 environ comme pigment dans les peintures. Actuellement, les volumes de TiO_2 commercialisés annuellement atteignent plus de 4 millions de tonnes. Le TiO_2 commercialisé n'est pas naturel, mais synthétisé. Actuellement, deux procédés de fabrication se partagent le marché, basés sur les sulfates ou le chlore :

Sulfate	47% de la production mondiale
Chlore	53% de la production mondiale

Le TiO_2 est un oxyde blanc possédant un indice de réfraction élevé qui lui procure un grand pouvoir opacifiant. Il est utilisé dans un nombre important d'applications :

• Peinture blanche	pigment White 6 ou CI 77891
• Autres peintures	pour son pouvoir opacifiant et son ton neutre
• Plastiques	pigment et opacifiant
• Papier	
• Encres	
• Pharmacopée	
• Cosmétiques et soins de la peau	pigment et épaississant
• Dentifrices	pigment
• Crèmes solaires	filtre minéral, réflexion de la lumière et absorption des UV
• Colorant alimentaire	E171
• Photocatalyse	la forme anastase du TiO_2

Les volumes utilisés sont répartis annuellement selon les différentes applications dans les proportions suivantes (www.millenniumchem.org) :

Peintures et revêtements	58%
Plastiques	20%
Papier	13%
Autres	9%

Pour la majorité des usages du TiO_2, la photocatalyse est un désagrément qu'il faut éliminer. De fait, les particules de TiO_2 subissent presque toujours un traitement de surface pour inhiber cet effet.

2.4.2. Toxicité du TiO2

Les ouvrages que nous avons lus s'accordent pour dire que le TiO_2 est un composé stable et qu'il est non toxique. Son utilisation en tant que colorant alimentaire abonde dans ce sens.

TiO_2 alimentaire

En tant que colorant alimentaire, le TiO_2 est le E171. Il figure dans le tableau 3 de la norme générale codex pour les additifs alimentaires (NGAA), c'est-à-dire qu'il fait partie des « additifs dont l'utilisation est autorisée, dans des conditions spécifiées, conformément aux Bonnes Pratiques de Fabrication (BPF) ».

Les sociétés de consommateurs européennes l'ont cependant mis sur la liste des additifs à éviter, car son innocuité n'est pas avérée. Il pourrait être allergène.

TiO_2 en tant que nanoparticules
L'International Agency for Research on Cancer (IARC) a classé le dioxyde de titane comme potentiellement carcinogène pour les humains (Groupe 2B[1]) (Titanium dioxide (IARC Group2B), Summary of data reported, Feb. 2006).

Le risque potentiel existe pour les personnes qui manipulent de grandes quantités de TiO_2 sous la forme de nanoparticules, par inhalation, notamment lors de sa fabrication et de son emballage. Par contre, l'utilisation de produits contenant du TiO_2 liés à d'autres matériaux, telle que les peintures, ne produit pas d'exposition significative.

En conclusion, il est admis que les applications utilisant du TiO_2 pour la photocatalyse ne présentent pas de danger pour la santé humaine, car les nanoparticules utilisées sont systématiquement liées à un autre produit (peinture, ciment, appliqué sur un verre, etc.). Le recyclage des matériaux contenant du TiO_2 ne devrait pas poser de problèmes, car les poussières produites ne sont généralement pas de l'ordre des nanoparticules.

2.4.3. Analyse de cycles de vie de produits traités au TiO2

Pour avoir un effet photocatalytique, le TIO_2 est généralement ajouté à des produits utilisés de façon courante, soit sous la forme d'un revêtement à leur surface ou mélangé dans la masse. L'analyse de cycle de vie (Live Cycle Analysis LCA) d'un produit donné sera donc modifiée par l'ajout de TiO_2, c'est-à-dire par les aspects suivants :

- Procédé de fabrication du TIO_2 pur
- Transformation en nanoparticules
- Traitement de surface des nanoparticules
- Méthode d'application ou de mélange du TiO_2 avec le produit fini (par exemple, processus de revêtement à la surface pour un vitrage ou simple mélange dans un ciment)
- Additifs dans le produit fini pour amplifier ou inhiber certaines propriétés

De telles analyses de cycle de vie nécessitent une connaissance approfondie de l'ensemble de la chaine de fabrication d'un produit. Or ces connaissances touchent directement au secret de fabrication des produits sous licence ou sous brevet. Nous n'avons donc pas les données nécessaires ne serait-ce que pour faire une estimation qualitative sur le LCA.
Le projet PICADA a effectué des analyses de cycle de vie (LCA) des produits contenant du TiO_2 développés dans le cadre du projet et a conclu que l'addition de TiO_2 ne changeait pas de façon significative l'impact environnemental des produits contenant le catalyseur (D 9 – Data about the application, processes and tools for LCA, D10- LCA evaluation of mixes (with and without TiO_2). Cependant, malgré nos demandes, nous n'avons pas pu obtenir une copie de ces

[1] *Group 2B: The agent (mixture) is possibly carcinogenic to humans.*
The exposure circumstance entails exposures that are possibly carcinogenic to humans.

This category is used for agents, mixtures and exposure circumstances for which there is *limited evidence* of carcinogenicity in humans and less than *sufficient evidence* of carcinogenicity in experimental animals. It may also be used when there is *inadequate evidence* of carcinogenicity in humans but there is *sufficient evidence* of carcinogenicity in experimental animals. In some instances, an agent, mixture or exposure circumstance for which there is *inadequate evidence* of carcinogenicity in humans but *limited evidence* of carcinogenicity in experimental animals together with supporting evidence from other relevant data may be placed in this group. (http://www.inchem.org/documents/iarc/monoeval/eval.html site de l'IPCS/INCHEM, International Programme on Chemical Safety).

documents. En effet, les documents PICADA y relatif ne sont pas publics. Le Canton de Genève, en tant que collectivité publique, aura peut-être plus de succès avec ce genre de demande. Nous avons contacté le webmaster du site internet du Projet PICADA, Mme Jihane Laaboudi (jihane.laaboudi@vinci-construction.fr)

2.5. Lumière

Comme nous l'avons vu plus haut, le processus de photocatalyse a besoin de lumière UV avec des longueurs d'ondes inférieures à 380 nm. A la surface de la Terre, la principale source d'UV est le soleil, avec une irradiation de l'ordre de quelques mW/cm^2 ou de quelques dizaines de W/m^2.

Dans une moindre mesure, les UV sont également produits à l'intérieur par les lampes à fluorescence et les ampoules à incandescence, qui sont moins efficaces que ces premières. Bien que l'intensité des UV soit environ 1000 fois plus faible que celle du soleil, elle est suffisante pour que les réactions photocatalytiques aient lieu. Leur vitesse est simplement plus lente et l'effet est donc moins important qu'à l'extérieur.

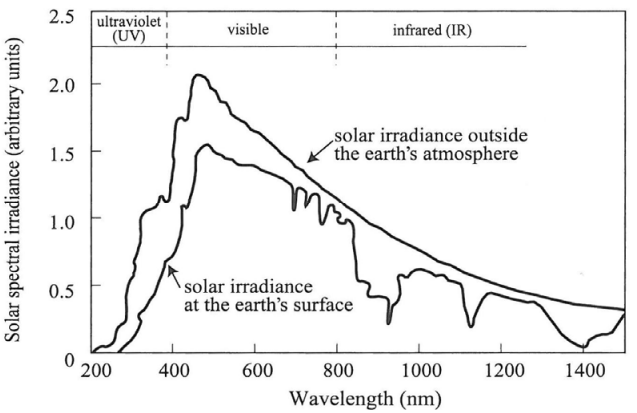


Figure 4 : Intensité de la lumière solaire en fonction de la longueur d'onde (Fujishima et al. 1999).

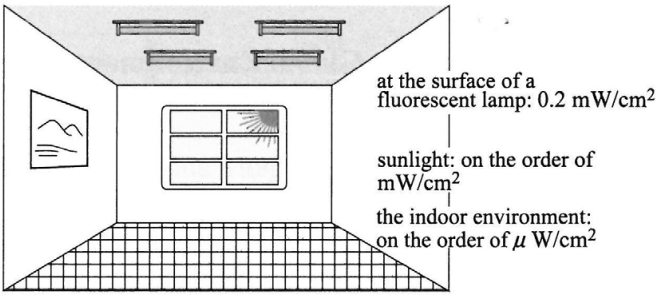


Figure 5 : Intensité des UV selon l'emplacement (Fujishima et al. 1999)

3. PRODUITS COMMERCIALISÉS

3.1. Projet européen PICADA

3.1.1. Objectifs

Le projet PICADA (Photocatalytic Innovative Coverings Applications for Depollution) est un vaste projet européen de 4 ans (2002 – 2005) qui réunissait des groupes industriels et universitaires :

- GTM Construction (maintenant Vinci construction France)
- CTG Italcementi
- Millennium Chemicals (2ème producteur de TiO2 au monde)
- Dansk Beton Teknik
- CSTB – Centre scientifique et technique du bâtiment
- ITC – Istituto per le tecnologie della costruzione
- AUT – LHTEE – Aristotle University Thessaloniki, Laboratory of Heat Transfer and Environmental Engineering
- NCSRD – National Scientific Research Center Demokritos

Les objectifs du projet étaient non seulement de mieux comprendre les mécanismes de la photocatalyse et son effet sur le nettoyage et la dépollution de l'air, mais également de mettre au point des produits applicables aux façades contenant du TiO_2 qui soient industrialisables.

Les recherches comprenaient des essais en laboratoire, à différentes échelles, ainsi que des essais en extérieurs à des échelles réduites (1:5). Les expériences montrent une efficacité de dépollution de l'air entre 20 et 80%, selon les conditions.

Les essais en laboratoire examinant des échantillons de quelques cm^2 à quelques m^2 montrent une efficacité pour réduire les NOx jusqu'à 80 % selon les produits. A noter que ces expériences ont été effectuées dans des conditions d'expérimentation contrôlée, dans des espaces clos. Elles ont permis de déterminer l'efficacité des produits développés.

Le projet PICADA a également effectué des essais en extérieur à une échelle 1:5 nommée « Canyon Street ». Cette expérience simule une rue urbaine avec des containers. Les résultats ont montré une réduction des NOx de 40 à 80 % selon la direction du vent par rapport à l'axe de la rue. Les résultats étant le moins bon lorsque le vent est dans l'axe de la rue, c'est-à-dire lorsque le brassage de l'air est le plus important.

Les dernières expériences ont été effectuées à échelle 1:1, dans un parking souterrain. La source lumineuse était produite par des lampes UV. Les résultats montrent une réduction des NOx de l'ordre de 20% environ.

L'ensemble des expériences du projet PICADA ont permis de développer et d'optimiser la qualité photocatalytique des produits. Cependant, ils n'ont effectué aucune expérience dans des conditions réelles, sur le long terme. Une telle expérience est en cours à Vanves, en France, réalisée par l'entreprise Ciments Calcia. Elle a commencé durant l'été 2007. Malheureusement, les premiers résultats ne sont pas encore disponibles.

3.1.2. Résultats

Les travaux du projet PICADA sont décrits dans 24 Deliverables, ou rapports, D1 à D24. Ces documents ne sont pas publics, à l'exception des derniers, D19 à D24 :

D 19 – Guidlines for end-users
D 20 – Performance process protocol
D 21 – PICADA Presentation
D 22 – De-Pollution prediction tool
D 23 – Report for Supply network
D 24 – Electronic web office (site internet).

Les 4 ans de recherches ont surtout abouti à divers ciments et peintures qui sont produits et commercialisés par Italcementi et Millennium Chemicals.

Italcementi	B1	un mortier décoratif de 10 mm
	B2	un revêtement minéral décoratif. Pour un recouvrement de 1 mm d'épaisseur ou comme peinture

L'entreprise Italcementi produit les ciments TX Aria®, dépolluant, et TX Arca® autonettoyant. Ces produits sont brevetés et ils peuvent être utilisés moyennant une licence.

Millennium	C1	un revêtement translucide très fin, 15-18 µm
	C2	le même revêtement que C1, mais opaque
	C3	peinture acrylique opaque
	C4	peinture opaque à base de silicate

Après contact avec la firme, Millennium ne fabrique que du TiO_2. Les coordonnées de la responsable de la Suisse parfaitement bilingue Mme Marion Deboben sont :

Millennium Chemicals, a Cristal compagny
Madame Marion Deboben
Bergstrasse 44
35585 Wetzlar
Deutschland
Tél. 0049 64 46 92 64

3.2. Produits liés aux façades

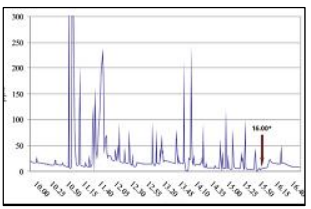
Ciment utilisé comme liant

L'entreprise Ciments Calcia, du groupe Italcementi, commercialise deux ciments contenant du TiO_2, le TX Aria® et le TX Arca®. Il s'agit de ciments qui peuvent être employés comme liant pour la fabrication du béton.
Le responsable de ces produits, M. Olivier Fourcault, chef de projet, chimiste, a bien insisté sur la différence quant à leur effet et leur emploi. Le TX Aria® est utilisé pour son action dépolluante et le TX Arca® pour son action autonettoyante. Le TX Aria® est également autonettoyant s'il est appliqué sur des surfaces verticales. Les composés et leur proportion contenus dans les produits étant secrets, aucune information ne nous a été transmise sur la raison de l'inefficacité du TX Arca® sur les NOx et COV. Il s'agit en tout cas de la composition différente des produits.

Voici les coordonnées du responsable de ces produits :

Olivier Fourcault
Chef de projet Innovation
Direction Commerciale Ciments Calcia
Tel : 33 (0)1 34 77 75 15
Mobile : 33 (0)6 79 52 49 58
ofourcault@ciments-calcia.fr

Le TX Aria® peut être utilisé comme dépolluant (NOx et COV) et est autonettoyant s'il est utilisé en façades (cependant moins que TX Arca). Il ne contient aucun hydrofuge mais, moyennant des tests, celui-ci pourrait être ajouté au béton avant emploi. Ce produit est surtout utilisé horizontalement pour les routes (pavés préfabriqués, chaussées) mais il peut l'être aussi pour les façades en béton. Il y a simplement plus de mètres carrés disponibles sur les routes. Il est vraiment efficace pour lutter contre les pics de pollution comme le montre les graphiques suivants présentés par Ciments Calcia. Ils sont tirés d'une étude qui a été menée à Calusco en Italie sur 8000 m^2 de pavés.



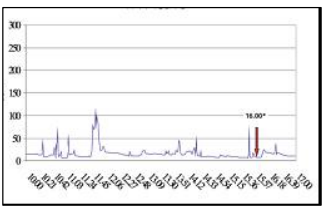


Figure 6 : A gauche une portion de route en enrobé classique. Nous remarquons les pics de pollution. A droite portion de route contenant du ciment TX Aria®.

Le surcoût en tenant compte de la diminution des risques liés à la santé (études américaines FISK) serait de 4 à 5% pour une route en béton, selon M. Fourcault.

La matière première (ciment) s'élève à environ 1000 Euros/tonne. Pour comparaison, Holcim, à Eclépens, vend le Fluvio 4 à Fr. 165.-/tonne. Il faut cependant relativiser ces chiffres. Premièrement, un béton frais contient environ entre 9 et 13 % de ciment (environ 300 kg/m3 ou 300kg/2700 kg de béton). Un béton traditionnel étant vendu livré environ Fr. 160.-/m^3, le coût du ciment représente 30 % du prix total, soit Fr. 49.50. Le béton lié avec du ciment TX Aria® reviendrait à environ Fr 590.-/m^3 (300 kg de ciment à 1.60 le kg + 110.-), soit 3.7 fois plus cher.

Ces produits sont livrés en Suisse mais il n'y a pas de représentant helvétique. Ils s'emploient comme un produit classique et durent aussi longtemps.

Selon communication de M. Fourcault, environ 80 % des nitrates serait absorbés par la matrice. Nous ignorons cependant les quantités de nitrates que peut absorber une matrice avant d'être saturée**. Une étude sur les nitrates est actuellement menée à Vanves dans le 92ème département depuis août 2007. 300 m de route avec trottoir, soit environ 6000 m2, ont été recouverts de béton contenant du ciment TX Aria®. Nous attendons tout prochainement les résultats (contact : Olivier Fourcault).**

Des études internes ont montré que les COV, avant tout les BTEZ, étaient dégradés par le TX Aria®, en moyenne à environ 80 % (20 % pour le benzène). Cependant, aucune information concernant les sous-produits de la dégradation ne nous a été fournie.

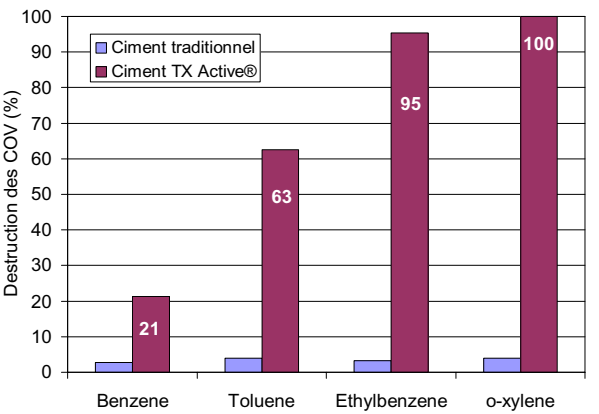


Figure 7 : Tableau extrait d'une présentation de Ciment Calcia

Chez Ciment Calcia, il n'existe pour l'instant aucun enduit minéral disponible mais des recherches sont en cours et les produits devraient être commercialisés en 2008. Il n'est pas aussi facile qu'il ne le semble au prime abord de fabriquer des enduits de finition et mortiers dépolluants. On ne peut pas simplement mélanger du ciment TX Aria ® à du sable et/ou de la chaux. Les formules sont différentes.

Le ciment TX Arca® s'utilise pour la fabrication de façades en béton brut ou dans des éléments préfabriqués de 4-5 cm d'épaisseur. Ce produit est commercialisé uniquement pour son effet autonettoyant et contient un hydrofuge, c'est-à-dire un imperméabilisant. Le surcoût en tenant compte de l'exploitation (entretien, nettoyage, échafaudages, produits fongicides, etc.) est d'1 à 2 % maximum par rapport à un produit conventionnel. La matière première (ciment) s'élève à environ 500 Euros/tonne.

Peintures

• Sto SA commercialise des peintures aqueuses pour les façades extérieures (Photosan) et murs intérieurs (Climasan).

Le groupe international a un représentant en Suisse romande. Ses coordonnées sont les suivantes :

Sto SA
M. Patrice Clément
Rte de Denges 38
1027 Lonay
Tél. 021 802 82 24
sto.ch.lonay@stoeu.com

Le Photosan n'est pas commercialisé en Suisse. Selon M. Peter (021 802 82 30), le marché est trop petit en comparaison des frais d'études engendrés pour prouver que le produit répond aux normes, la Suisse ne faisant pas partie de l'UE. Nous avons cependant obtenu des informations sur le produit de Sto SA France. Ce produit est commercialisé pour son effet dépolluant. Il agit, comme nous nous y attendons, sur les NOx et les COV. Il peut être appliqué sur un revêtement minéral ou organique et existe en 86 teintes. Aucune précaution particulière ne doit être prise. Aucune information concernant l'efficacité du produit ne nous a été transmise.

• Ciments Calcia s'est associé avec Cim (Calci Idrate Marcellina) pour mettre au point une peinture à base de ciment utilisée dans le tunnel d'Umberto I, à Rome. Cette peinture se nomme Cimax Ecosystem. 9000 m2 ont été recouverts de peinture claire en 2007. Les résultats montrent que les pics de pollution sont fortement diminués. En fait, plus les concentrations sont élevées, plus le processus de photocatalyse est efficace. En moyenne, environ 20 % des NOx sont neutralisés.

Nous sommes en contact avec Madame Anna Borroni d'Italcementi à Milan. Son n° de téléphone est le 0039 035 39 68 12 et natel 0039 335 77 38 394.

• Lors de la séance du 4 février 2008, Madame Françoise, Directrice du Service cantonal de la protection de l'air, a mentionné qu'elle était en contact avec la société Asmedia SA à Meyrin.

Fenêtres

Pilkington commercialise des verres de fenêtres traitées au TiO_2 et SiO_2. Le groupe international a un représentant pour la Suisse romande. Ses coordonnées sont les suivantes :

Pilkington Glas Thun AG
M. Pierre-André Crousaz
Moosweg 21
Postfach
3645 Gwatt (Thun)
Tél. 033 334 50 50 - fax 033 334 50 55
Mobile 079 277 50 52
www.pilkington.ch

Les arguments des fournisseurs sont basés uniquement sur l'effet autonettoyant des vitres. Afin que l'effet autonettoyant fonctionne, il faut que les verres soient régulièrement trempés par la pluie. Les fenêtres en toiture sont les mieux adaptées.

De plus, les fenêtres évitent la formation de condensation extérieure voire de givre due au pouvoir isolant des vitrages, tout particulièrement les triple-vitrage.

Le surcoût du traitement est d'environ 80.-/m^2. Le coût total d'une fenêtre standard posée se situant entre 600.- et 900.-/m^2, le surcoût est donc d'environ 10%.

Références : http://www.pilkington.com/applications/case+studies/switzerlandgerman/

Carreaux de céramiques

Les carreaux de céramique sont utilisés le plus souvent pour les façades ventilées. Les petits carreaux peuvent aussi être collés. Deutsche Steinzeug, Agrob Buchtal, commercialise des carreaux en grès-cérame émaillés. Le TiO_2 est appliqué dans l'émail. Deutsche Steinzeug a créé le label « Hydrotect » pour désigner les carreaux contenant le fameux TiO_2. Tous les effets sont mentionnés dans leurs prospectus.

Photo : centrale thermique, Viborg, Danemark, tiré de prospectus de Deutsche Steinzeug sur les carreaux KerAion Hydrotect

Deutsche Steinzeug Sweiz AG est situé à 6052 Hergiswil mais M. Jean-Claude Dessonnaz est consultant technique pour la Suisse romande. Voici ses coordonnées :

Jean-Claude Dessonnaz
Place du 14-Avril 4
1510 Moudon
Tél. 021 905 42 76
Mobile 079 671 94 34

Les carreaux sont vendus environ Fr. 156.-/m^2, Fr. 450.-/m^2 posé (façade ventilée). Ils ne sont plus fabriqués sans la finition « hydrotect ».

Nous mentionnons comme référence le Centre de Congrès de Montreux SA, dont l'une des façades (250 m^2) a été rénovée en 2006 avec des carreaux 90/60 cm avec de l'émail contenant le TiO_2.

3.3. Collectif OCEAN

Le collectif OCEAN, Offre Collective pour l'Enveloppe Autonettoyante, regroupe des industriels du bâtiment en vue de développer, promouvoir et proposer une offre globale pour l'enveloppe autonettoyante du bâtiment. Ce collectif est composé d'Agrob Buchtal, pour les carrelages et carreaux, Ciments Calcia, pour les ciments, Pilkington, pour les verres de fenêtres, Schüco, pour les laques sur aluminium et Sto, pour les peintures et enduits. Le site Internet www.collectif-ocean.fr peut être consulté.

Comme la plupart des fournisseurs de produits utilisant le procédé de photocatalyse, le collectif axe sa promotion sur la capacité autonettoyante des matériaux.

Agrob-Buchtal
Site : www.agrob-buchtal.de

Ciments Calcia
Site : www.ciments-calcia.fr

Pilkington
Site : www.pilkington.com

Schüco
Site : www.schuco.fr

Sto
Site : www.sto.fr

3.4. Autres produits

La société EUROVIA commercialise un enduit pour les chaussées et les murs antibruit nommés NOxer®.
www.eurovia.fr

4. NOCIVITE POUR L'ENVIRONNEMENT ET TOXICITE POUR L'HOMME DES PRODUITS DECOULANT DU PROCESSUS DE PHOTOCATALYSE

4.1. Nitrates (NO_3)

La dégradation des NOx par photocatalyse produit des nitrates, NO_3^-. Si les NOx sont des polluants atmosphériques, les nitrates, eux sont des polluants de l'eau. En effet, ils favorisent la croissance végétale, donc les algues, ce qui peut conduire à l'eutrophisation des eaux. Ils sont également nocifs pour les poissons et les batraciens. Il est donc légitime de se poser la question sur les quantités de nitrates produites par la dégradation des NOx lors du procédé de photocalayse.

Dans l'ordonnance pour la protection de l'OPair, la valeur moyenne annuelle du NO_2 dans l'atmosphère est limitée à 30 $\mu g/m^3$ (OPair, annexe Art. 2 al. 5).

L'ordonnance sur la protection des eaux spécifie que la valeur limite des nitrates dans l'eau correspond à 25 mg/l (OEaux, Art. 22, al. 2).

Les paramètres qui influencent la dégradation des NOx par la photocatalyse sont nombreux. Il est possible de citer notamment :

- Le volume d'air pollué
- La concentration de NOx dans l'air
- Les vents qui influencent la circulation d'air et le renouvellement d'air
- La surface de façades traitées au TiO_2
- L'ensoleillement des façades traitées au TiO_2
- Le taux de réaction de la photocatalyse
- La pluviométrie
- L'humidité de l'air
- Les surfaces qui peuvent être lessivées (présence ou non d'avant-toit)
- La part des NO_3^- qui sont neutralisés par le milieu alcalin du béton ou du ciment
- La concentration initiale des nitrates dans les eaux souterraines du Canton et plus particulièrement des eaux à proximité des zones traitées

Le projet PICADA et les documents que nous avons lus précisent les détails de la réaction de photocatalyse qui dégradent les NOx en NO_3^-. Cependant, toutes les mesures de quantification du projet européen sont concentrées sur la dégradation des NOx. Aucune mention dans les textes publics (les « Deliverable » 1 à 18 du projet PICADA ne sont pas publics) ne concerne la production de nitrates, si ce n'est des commentaires concernant leur neutralisation par le milieu alcalin du ciment ou du béton.

Le projet PICADA, dans le rapport « Performance Process Protocol » donne une série de vitesse de réaction pour le NO :

Material	Compound	Time interval (h)	$C_{initial}$ (ppb)	PR ($\mu g\ m^{-2}s^{-1}$)
B2 (Rasante)	NO	0-1	220	0.212
		1-2	135	0.148
		2-3	75	0.087
		3-4	37	0.053
		4-5	13	0.015

Source : Delivrable 20, Performance Process Protocol, page 31. Projet PICADA, 2006

Comme on peut le voir, le taux de réaction photocatalytic (PR) dépend de la concentration initiale ($C_{initial}$) de NO dans l'air. Bien qu'il s'agisse là de conditions de laboratoire qui sont contrôlées dans le moindre paramètre, cette expérience montre bien le potentiel optimal d'une surface traités pour la photocatalyse.

La valeur de 37 ppb de NO correspond selon le taux de conversion indiqué dans le projet (1.25 $\mu g/m^3$ ppb), à une concentration de 46 $\mu g/m^3$. En convertissant le taux de réaction photocatalytique en heure plutôt qu'en seconde, nous obtenons :

46 $\mu g/m^3$ NO PR : 190 $\mu g/m^2$ h ou 0.19 mg/m^2 h de NO dégradé

En considérant un ensoleillement moyen annuel de 1694 heures/an (Source MeteoSchweiz, Normenwerte 1961-1990 der absoluten Sonnenscheindauer), cela nous donne 322 mg/m^2 de NO par an pour une situation optimale (pas d'ombre !), soit 0.666 g/m^2 an de nitrate.

Malheureusement, nous n'avons pas trouvé dans la documentation de PICADA des taux de réaction photocatalytique pour le NO_2. Cependant, nous pouvons considérer qu'ils sont du même ordre de grandeur que pour le NO (Table 5.7. : NO and NO_2 photocatalytic parameters, page 43, Deliverable 20, Performance Process Protocol, PICADA Project, 2006).

La production de nitrates par dégradation des NOx lors du procédé de photocatalyse peut donc être estimée de 2 à 5 gr/m^2 an, dans des conditions optimales. Concrètement, si l'on considère le côté sud d'une rue de 800 m de long, constituée de bâtiments à 5 étages, soit 10'000 m^2, la production de nitrates serait de 20 à 30 kg/an.

Taux de nitrates dans les eaux genevoises :

Arves	4.92 mg/l	Valeur limite 25 mg/l
Rhône Chancy	3.99 mg/l	
Rhône, sortie du Lac	2.44 mg/l	
Versoix	5.18 mg/l	
Hermance	17.27 mg/ l	

Sachant que le Rhône a un débit moyen de 300 m^3/s, avec la concentration moyenne de 4 mg/l (Rhône Chancy), nous obtenons un volume de nitrate transporté par le fleuve de près de 40'000 tonnes par an (réf. communication personnelle Mme Nirel, Service de la Protection des Eaux). Par rapport au 10'000 m^2 de surface traitée, il y a donc un rapport de 1 pour 1 million entre les nitrates produits par photocatalyse et les nitrates charriés par le Rhône.

Même en considérant des cours d'eau de moindre importance et dont la teneur en nitrates est plus importante (l'Aire ou la Drize), les flux de nitrate transportés annuellement sont de l'ordre de 500 tonnes/an (réf. communication personnelle Mme Nirel, Service de la Protection des Eaux), soit 10'000 fois plus que les nitrates produits par photocatalyse sur 10'000 m^2.

Les ordres de grandeurs entre les quantités de nitrates dans les eaux et les nitrates produits par photocatalyse sont très différents. Il est donc possible d'exclure, à priori, une pollution des eaux par les nitrates produits par photocatalyse. Nous ne pouvons toutefois pas exclure des pics de pollutions locales dus à des circonstances particulières (sécheresse suivie par un orage violant par exemple).

4.2. Sous-produits des polluants organiques

Comme nous l'avons vu en introduction le processus de photocatalyse transforme les composés organiques en CO_2 et en H_2O par une série de réactions en cascade.

L'article *Titanium Dioxide, Environmental White Knight* rapporte les craintes de Carl Koval, chimiste à l'université du Colorado à Boulder. Il est possible, si la chaîne de réactions n'est pas complète, que des sous-produits intermédiaires soient formés. Certains de ces sous-produits pouvant parfois être aussi toxiques que le polluant initial, ce qui pourrait causer des problèmes pour la santé humaine, surtout à l'intérieur des bâtiments. Pour les applications en plein aire, cependant, il ne voit pas pourquoi il y aurait des problèmes. Non seulement, ces réactions de dégradation ont de toute façon lieu sous l'action des UV, mais, de plus, il est peu probable que les concentrations de ces sous-produits atteignent des niveaux toxiques.

5. ANALYSE ET RECOMMANDATIONS

L'effet dépolluant des produits contenant du TiO_2 semble efficace sur les NOx, COV et micro-organismes. L'effet désiré peut être accentué par l'adjonction de molécules.

En l'état actuel des recherches, l'utilisation extérieure de matériaux traités au TiO_2 ne semble pas présenter de risques pour la santé, ni être nocif pour la faune aquatique (nitrates). Cependant, les conclusions du rapport de Monsieur Dalang, adjoint scientifique du Service cantonal de toxicologie industrielle et de protection contre les pollutions intérieures, pousse à la prudence du fait que le TiO_2 est **sous forme de nanoparticules**. Si le TiO_2 est communément employé même comme additif dans l'alimentation, sous la forme de nanoparticules aucunes recherches n'ont été faites, ni aucune valeur-limite donnée en cas d'inhalation. Or sous cette forme, on ne peut exclure une toxicité. Des études particulières à propos de l'usure des surfaces traitées au TiO_2 ainsi que des poussières émises lors de la déconstruction devraient donc être faites.

Nous n'avons pas trouvé d'études permettant de comparer l'efficacité des matériaux pour la dépollution, par unité de surface. L'efficacité dépendra de la quantité de TiO_2 présente dans la surface du matériau. Or cette information est un secret de fabrication.

L'utilisation des matériaux contenant du TiO_2 est de plus en plus répandue. Le TiO_2 a beaucoup d'avenir en tant que photocatalyseur. Pour le domaine de la dépollution de l'air, l'étendue des surfaces traitées est une raison sine qua none de l'efficacité du procédé. Il faudrait donc qu'une grande partie des façades d'une rue soit traitée au TiO_2 pour obtenir une dépollution locale de l'air.

Les divers contacts avec les fabricants nous laisse penser que la mise au point de produits contenant du TiO_2 n'est pas si aisée que le projet PICADA le laissait entendre. Millennium commercialise de nombreuses variétés de TiO_2, l'associant à diverses molécules (silice, alumine, charbon actif, monolithe, argent, etc.) mais n'a pas commercialisé de peinture ni d'enduit. Ciments Calcia peine à mettre au point un enduit de finition alors que la firme commercialise un ciment.

Théoriquement, les effets sont additionnels. Un produit peut à la fois lutter contre les NOx et être autonettoyant. Cependant, les contacts avec les fournisseurs nous poussent à la prudence. Les formules sont complexes et leurs conseils sont primordiaux. Des essais devraient être réalisés avec le ciment TX Aria qui a été mis au point avant tout pour son action dépolluante.

Weinmann-Energies SA se tient à votre disposition pour tout complément d'information.

6. BIBLIOGRAPHIE

Livres

- Dr. Akira Fujishima, Dr. Kazuhito Hashimoto, Dr. Toshiya Watanabe, TiO_2 : Photocatalysis : Fundamentals and Applications, BKC, Inc., 1999, 176 pages

- Hugo de Lasa, Benito Serrano, Miguel Salaices, Photocatalytic Reaction Engineering, Springer, New York, 2005, 187 pages

- M. Kaneko, I. Okura, Photocatalysis: Science and Technology, Springer, New York, 2002, 356 pages

Articles de sites internet

- Guideline for end-users, *PICADA Project Growth Project GRD1-2001-40449, http://picada-project.com*

- Performance Process Protocol, *Growth Project GRD1-2001-40449, Work package 7, Deliverable 20, http://picada-project.com*, Archived January 2006, Version 2

- Official presentation, Innovative façade Coatings with De-soiling and DE-polluting properties, *EC GRD1-2001.40449, http://picada-project.com*, Archived February 2006

- Dipl. Eng. Ph. Barmpas, Prof. N. Moussiopoulos, Dipl. Eng. C. Vlahocostas, DE-Pollution Prediction Tool & Integrated Economic Assessment, Aristotle University of Thessaloniki, Laboratory of Heat Transfer and Environmental Engineering, *Growth Project GRD1-2001-40449, http://picada-project.com*, Work package 7 Deliverable 22, Archived January 2006

- Report for Supply Network, Growth Project GRD1-2001-40449, http://picada-project.com, Work package 7 Task 7.5, archived March 2006 Version 2

- Edition Cogiterra, Bientôt les enduits de façades autonettoyants et dépolluants, *http://actu-environnement.com*, 3 mars 2005

- Edition Cogiterra, Innovant, le coment TX Aria® de Calcia contribue à réduire la pollution atmosphérique, *http://actu-environnement.com*, 8 juin 2006

- Wikipedia, Titanium dioxide, *http://en.wikipedia.org*, December 2007

Titanium Dioxide classified as Possibly Carcinogenic to Humans, *http://www.ccohs.ca*, 10 March 2006

TX Active®: Presentation of the first active solution to the problem of pollution, *http://www.italcementigroup.com*, 6 June 2006

TX Active® Products, *http://www.italcementigroup.com*, 24 October 2007
TX Active® The active photocatalytic principal, *http://www.italcementigroup.com*, July 2004
Agence Schilling Communication, Conférence de presse présentation des gammes TX Aria® et TX Arca®, *http://www.n-schilling.com*, 6 juin 2006

Why Titanium Dioxide?, *http://www.millenniumchem.com*

What is a pigment?, *http://www.millenniumchem.com*

Historical Development of Titanium Dioxide, *http://www.millenniumchem.com*

Titanium Dioxide Crystal Types, *http://www.millenniumchem.com*
Importance of Particle Size Control, *http://www.millenniumchem.com*

Opacity & Tinting Strength, *http://www.millenniumchem.com*

Color and Undertone, *http://www.millenniumchem.com*

Surface Treatment, *http://www.millenniumchem.com*

Durability, *http://www.millenniumchem.com*

Titanium Ores, *http://www.millenniumchem.com*

Titanium Dioxide Manufacturing Processes, *http://www.millenniumchem.com*

Articles de revues et journaux

Alain Laplanche, La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence, *La revue trimestrielle du réseau Ecrin-N°60*, mai 2005, pp. 20-26

Lance Frazer, Titanium Dioxide Environmental with knight?, *Environmental Health Perspectives-N°4-volume 109*, April 2001

Sakae Amemiya, *Titanium-Oxide Photocatalyst*, Three Bond Technical news-n°62, 1 January 2004

Giacomo Gallinari, the Tunnel "Umberto I" in Rome, *Italcementi Group*, Bergamo October 2007

Norme Générale Codex pour les additifs alimentaires, *Codex Stan 192-1995*

Service Presse MSC A, La façade autonettoyante, enfin une réponse aux attentes des Maîtres d'Ouvrage et des Architectes, *http://www.collectif-ocean.fr*, octobre 2007

Sites internet

http://picada-project.com

http://www.toto.co.jp/docs/hyd_patent_en/case.htm

Echallens, le 29 janvier 2008/complément le 13 février 2008

ANNEXE 2

REPUBLIQUE ET CANTON DE GENEVE
Département du territoire
Service cantonal de toxicologie industrielle et de protection contre les pollutions intérieures

DT - STIPI
Case postale 78
1211 Genève 8

N/réf. : MAB/FDa/ca-36399

Genève, le 22 janvier 2008

Rapport : Motion M1741 - aspects de toxicologie environnementale et sanitaire

1 PREAMBULE

La motion M1741 déposée le 2 février 2007 par Monsieur E. Leyvrat et al. invite le Conseil d'Etat :

- à prendre en compte les essais étrangers probants (en l'espèce italiens) de matériaux de construction, de type photocatalytique, qui neutralisent les polluants atmosphériques;
- à encourager l'utilisation de ceux-ci dans les constructions des entreprises genevoises et de l'Etat, notamment dans le futur bâtiment de l'environnement.

Le service cantonal de la protection de l'air (SCPA-DT) a été désigné comme service rapporteur. Dans une entrevue entre Madame Françoise Dubas, directrice dudit service, Monsieur Eric Leyvraz, co-auteur de la motion, et le soussigné Monsieur Félix Dalang, le STIPI a été chargé d'examiner les aspects des risques sanitaires et de toxicologie environnementale de ces matériaux.

2 INTRODUCTION

Pour la substance en question, il s'agit de l'oxyde de titane, (TiO_2), sous forme de nanoparticules.

De nombreuses études ont montré que ce produit a des propriétés photo catalytiques : selon ces études, sous l'influence de la lumière ultraviolette et de l'oxygène contenu dans l'atmosphère, la substance est capable d'oxyder les composés organiques volatils et les oxydes d'azote contenus en tant que polluants dans l'air pour les transformer en des substances inoffensives.

Pour son application, on incorpore la substance dans le béton ou dans des peintures. Les surfaces de matériaux contenant le TiO_2 sous forme de nanoparticules ont alors des propriétés très intéressantes. D'une part, elles présentent un effet purificateur pour l'air

environnant et, d'autre part, un effet autonettoyant, c'est-à-dire que les surfaces ainsi traitées ne se salissent que très faiblement avec le temps.

Ces effets sont bien résumés dans l'exposé des motifs de la motion. Une description technique plus détaillée ainsi que la description des tests d'efficacité sont décrites dans la documentation du projet PICADA[1]. Nous ne nous prononçons pas sur ces aspects et nous ne les reprendrons pas dans le présent rapport.

Les nanoparticules d'oxyde de titane sont cependant une substance nouvelle, dont les effets toxicologiques et écotoxicologiques sont mal connus. Le présent rapport a pour objectif de présenter ces derniers aspects et d'en tirer des conclusions.

Nous avons interrogé un certain nombre de spécialistes et d'organismes fédéraux qui s'occupent de ce domaine. Outre la question sur l'éventuelle nuisibilité de la substance, nous leur avons également demandé des recommandations quant à l'application pratique de telles substances en cas de connaissances extrêmement lacunaires de ses risques.

3 PROBLEMATIQUE

3.1 Nature des nanoparticules

Pourquoi nous interrogeons-nous quant à la nuisibilité de ce produit ? D'après la plupart des sources, l'oxyde de titane est pourtant réputé totalement inoffensif. La substance est reconnue comme inerte. Aucun effet toxique n'est connu, ni pour l'homme, ni pour l'environnement.

La réponse est dans la taille des particules. Les nanoparticules sont extrêmement petites. Elles ont un diamètre d'environ 30 nm, soit 300 fois plus petites que les particules PM10 que nous mesurons comme poussière dans l'atmosphère.

Dans la littérature de vulgarisation, on parle très souvent de la toxicité de nanoparticules en général, sans faire la différence de leur nature. Cette approche est dictée par le fait que la caractérisation de nanoparticules est difficile, notamment s'il s'agit d'un mélange de différents types de nanoparticules. Mais il va de soi qu'il faut bien être au clair sur l'identité de la substance, si l'on veut évaluer sa toxicité de manière globale.

Dans la nature, il existe essentiellement deux groupes de nanoparticules : pour l'un, ce sont les produits de combustion (fumée, suie) et pour l'autre, ce sont des oxydes de métaux (fer, alumine, silice) sous forme amorphe, c'est-à-dire d'un amas non structuré d'atomes. Les deux groupes posent d'ailleurs des problèmes sanitaires, bien que leur composition chimique semble être anodine[2].

Les nanoparticules naturelles sous forme cristalline, c'est-à-dire avec les atomes bien ordonnés, sont rares. Un exemple fameux est l'amiante, qui est d'ailleurs extrêmement nuisible, non à cause de sa composition chimique mais bien à cause de la forme des particules.

Les nanoparticules de synthèse, comme le TiO_2 sont cristallines. Leurs propriétés chimiques et physico-chimiques ne sont pas caractérisées par la composition chimique du produit, mais par l'arrangement et la réactivité des atomes qui se trouvent à la surface des particules. La recherche de ces propriétés est un nouveau domaine. On ne dispose ni de méthodes bien établies, ni de critères pour évaluer leur toxicité, leur activité physiologique, voire leur comportement dans l'environnement.

---

[1] Projet PICADA (www.picada-project.com)
[2] Rose J. chercheur INRS, Université Paul Cézanne, Aix Marseille, communication personnelle

La législation ne tient pas compte de la taille des particules d'une substance pour évaluer sa nuisibilité. On définit la toxicité en règle générale par substance, mais la plupart du temps sans spécifier la taille des particules. Or "oxyde de titane" est différent de "surface d'oxyde de titane".

3.2 Evaluation des risques d'impact sur la santé et l'environnement

Ces évaluations sont extrêmement onéreuses. Elles impliquent tout un programme de recherche, et il est très difficile de donner des résultats définitifs. A cause des propriétés exceptionnelles des nanoparticules, de nouvelles méthodes de recherche doivent mieux être développées.

Les études des risques sanitaires et d'impact sur l'environnement sont menées en règle générale en deux étapes :

1. *Identification des dangers* : par quel biais la substance peut-elle être nuisible ? Comment peut-elle par exemple pénétrer dans le corps humain ? Quels sont les effets physiologiques possibles ? Quel est le sort de ces substances dans le corps humain ? Quels sont les mécanismes biologiques de transformation et d'élimination dans l'organisme? Pour l'évaluation des nuisances écotoxicologiques dans la biosphère, la même démarche doit être entreprise.

2. *Evaluation du risque* : quelle est la probabilité ou la possibilité que les dangers mentionnés ci-dessus se manifestent réellement ? Quel est le rapport entre la nuisance à craindre et le bénéfice espéré ?

Tous ces travaux ne sont qu'à leur début; ci-après, nous énumérons les résultats de notre enquête sur l'état des connaissances actuelles.

3.3 Etat des connaissances actuelles sur l'oxyde de titane

Dans le cas du TiO_2 nanométrique, environ 40 % de tous les atomes de titane se trouvent à la surface. Donc, sur 1 g de TiO_2, 0.4 g est de l'oxyde de titane de surface. Il faut considérer ce dernier comme une nouvelle substance avec des propriétés bien différentes du TiO_2 habituel. Son comportement physiologique est peu connu. Son comportement dans l'environnement est complètement inconnu. Les possibilités de bioaccumulation, de transformation, de perturbations, de réactions physiologiques sont très peu connues[3].

La recherche sur le TiO_2 en particulier se complique encore car cette substance existe en deux formes cristallines avec la même composition chimique : le rutile et l'anatase. Le premier est de caractère lipophile. Il est donc susceptible de s'accumuler dans les graisses. Le deuxième est plutôt hydrophile. Dans les quelques études toxicologiques disponibles à ce jour, on distingue cependant rarement les deux phases. On ne mentionne pas non plus le mode de fabrication, qui peut ajouter des contaminations toxiques au produit[4].

---

[3] Rose J., chercheur CNRS, Université Paul Cézanne, Aix-Marseille, communication personnelle.

[4] Gaffert E., contribution au Nanoforum "nanotechnologies et matériaux de construction contenant du TiO_2", Paris, 8 novembre 2007.

Les nanoparticules de TiO_2 ne sont produites que depuis quelques années à l'échelle industrielle. Il s'agit actuellement de quelques dizaines de milliers de tonnes[5]. Le gros de cette production est utilisé comme additif dans le ciment. Plusieurs bâtiments utilisant cette technologie sont déjà réalisés en Italie, en France et en Belgique. A notre connaissance, aucun suivi sanitaire ou environnemental n'est prévu pour ces réalisations !

La présentation du projet PICADA ne donne pas non plus d'information quant à la toxicité ou l'écotoxicité du produit[6]. Ce problème n'a pas été abordé dans le cadre du projet[7].

Le TiO_2 non-nanométrique est par contre un produit commun. A l'échelle mondiale, on en produit par an environ 5 millions de tonnes. Pour l'essentiel, il sert à la fabrication de peintures. Pour cette application, la taille des particules est habituellement comprise entre 200 et 250 nm.

Selon un rapport édité conjointement entre l'OFEV et l'OFSP, les risques potentiels des nanoparticules synthétiques pour la santé de l'être humain ont encore peu été étudiés à ce jour[8]. Plusieurs études ont montré qu'en raison de leur faible taille, elles peuvent, par l'air inspiré, pénétrer jusque dans les plus fines structures des poumons, puis dans le sang. Via le circuit sanguin, elles peuvent ensuite se disséminer dans tout le corps et pénétrer dans d'autres organes. L'étude de cultures cellulaires a montré que certaines nanoparticules sont facilement absorbées par des cellules, et peuvent y avoir des effets nocifs suivant leur composition chimique. On les soupçonne d'être à l'origine de réactions inflammatoires, voire de modifications tissulaires. Outre leur dose et leur composition élémentaire, d'autres facteurs peuvent avoir des incidences sur le comportement et les effets potentiels des nanoparticules: leur taille, leur forme, leur réactivité surfacique, leur agrégation et leur charge superficielle. Pour avoir une idée fiable de leurs risques potentiels, il est nécessaire de mener des recherches fouillées sur les nanoparticules synthétiques; il faut en étudier les genres, les quantités et l'exposition, notamment sur le lieu de travail. Pour l'heure, on manque de méthodes, de tests uniformes, ainsi que de bases scientifiques pour pouvoir cataloguer avec précision les nanomatériaux.

Le préjudice à l'environnement, de même que la translocation et la transformation de nanoparticules synthétiques dans des écosystèmes n'ont pas encore été beaucoup étudiés. Il manque des données sur les sources possibles de préjudice et leur ampleur, ainsi que des études sur le comportement des particules dans l'environnement et sur leur éventuelle bioaccumulation. Les processus d'enrichissement de nanoparticules persistantes dans des organismes vivants et des écosystèmes requièrent notamment un intérêt tout particulier. Tant le mode de propagation des nanoparticules synthétiques dans l'eau, le sol et l'air que leur interaction avec des organismes n'ont été encore que très peu étudiés.

Au fond, la question qui se pose est celle de savoir si les concepts d'évaluation appliqués aux substances chimiques conventionnelles sont également applicables aux nanoparticules. Pour apprécier les dangers de celles-ci, on en examine les propriétés toxicologiques et écotoxicologiques ainsi que les processus de dégradation et le potentiel d'accumulation. Les produits chimiques sont ensuite classés compte tenu d'une palette de critères appropriés. Jusqu'à un certain degré, toutes les approches reposent sur des analogies avec les matériaux

---

5 Gaffert E., Nanoforum, ibid.
6 Projet PICADA.
7 Cope R. Nanoforum, ibid
8 Meili C., Widmer M., Husmann F., Gehr P., Blank F., Riediker M., Schmid K., Stark W., Limbach L. 2007: Synthetische Nanomaterialien. Risikobeurteilung und Risikomanagement. Grundlagenbericht zum Aktionsplan. Umwelt-Wissen Nr. 0721. Bundesamt für Umwelt und Bundesamt für Gesundheit, Bern. 284 S, page 29, (www.bafu.admin.ch/publikationen/index.html?action=show_publ&lang=de&id_thema=30&series=UW&nr_publ=0721)

non nanométriques et sur des critères toxicologiques et écotoxicologiques qui devraient être des exigences minimales imposées à toutes les particules. Compte tenu du manque de données de base et de standards de tests, les approches de cette nature sont quasiment impossibles à exécuter de manière judicieuse. Par ailleurs, il faudra montrer quels critères de distinction sont pertinents et significatifs pour les nanoparticules[9].

Dans ce même ouvrage, Monsieur W. Stark (ETH Zürich) propose une classification des nanoparticules par rapport à leurs effets toxicologiques. Il distingue, d'une part entre nanomatériaux biodégradables ou persistants et, d'autre part, entre leurs activités catalytiques. Le TiO_2 serait dans la classe 2C ou 3C. Les deux sont considérées comme dangereuses.

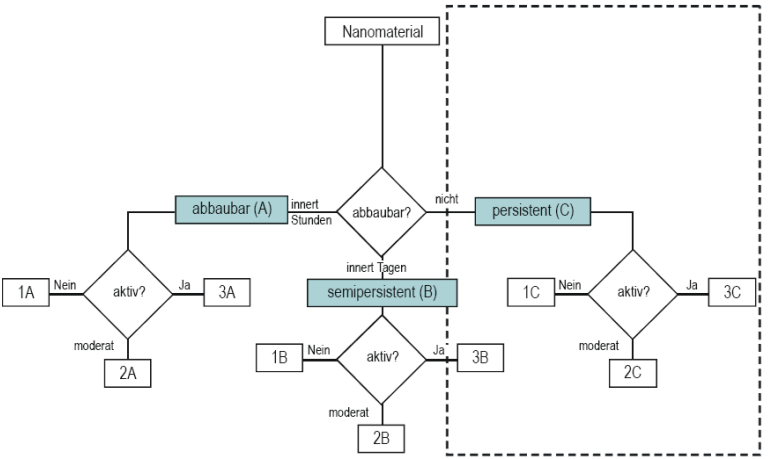


Fig 1 : arbre de décision pour le classement toxicologique des nanomatériaux. Les produits à l'intérieur du cadre, en pointillé, sont considérés comme dangereux[10].

Monsieur W. Stark conclut comme suit : "faut-il pour autant arrêter l'utilisation de tous les nanoproduits appartenant au groupe C encadré dans la figure 1, qui sont persistants et présentent une activité catalytique ? Non, mais dans le développement industriel, on devrait se concentrer aux nanoparticules comportant un risque aussi faible que possible pour l'homme et l'environnement. Il faudrait adapter les études de risques aux différents groupes de risques. Il faudrait prioritairement effectuer des recherches toxicologiques pour les produits du groupe C" (traduction F.D.).

---

[9] ibid
[10] ibid p 257

Aujourd'hui, on ne dispose même pas d'une définition généralement acceptée des nanomatériaux. Il manque des méthodes toxicologiques. On n'ignore si les critères légaux et réglementaires sont applicables aux nanomatériaux. Un groupe de travail interdépartemental et interdisciplinaire au niveau fédéral travaille sur ce sujet. L'un des objectifs du groupe sera l'élaboration de recommandations provisoires pour l'utilisation de tels matériaux.[11]

Lors d'une conférence "nanotechnologies et matériaux de construction contenant du TiO_2", organisée l'an dernier à Paris (France), il a été remarqué que les élus ne disposent pas de moyens pour évaluer les impacts des matériaux utilisés. Pour l'instant, il n'existe aucune structure qui puisse mettre en garde les élus.[12]

Il y est également déploré que ces produits soient actuellement déjà commercialisés, bien que le risque sanitaire n'ait pas été évalué. Les fabricants ne se sont même pas assurés contre ce risque.

On ne dispose d'aucune information quant à la stabilité à long terme de ce matériau de construction : est-il possible que les nanoparticules soient remises en suspension par effritement ou abrasion. Ce comportement est pour l'instant inconnu. Les matériaux à base de ciment sont cependant soumis à la carbonatation et les surfaces s'effritent rapidement. Une remise des nanoparticules dans l'environnement est alors probable. Le comportement de ce matériau lors de travaux de démolition est inconnu[13].

3.4 L'appréciation officielle

Selon l'OFSP, il n'existe que peu d'études sur le comportement environnemental de TIO_2[14].

Deux chercheurs de l'EMPA et de l'agroscope Reckenholz, ont résumé les connaissances actuelles sur les nanoparticules. Selon eux, certaines nanoparticules existent depuis longtemps dans la nature, notamment les suies issues de combustion. D'autres, dont le TiO_2, n'existent pas dans la nature. La taille des particules est manifestement importante pour la toxicité d'un produit. L'influence de la taille sur le comportement chimique et la réactivité d'un produit est peu connue[15].

Selon la SUVA, les risques pour les travailleurs lors de la fabrication et de l'application de produits à base de nanoparticules sont peu connus (à l'exception des nanoparticules issues de combustion et les particules de silice); de ce fait, la SUVA n'émet que des recommandations provisoires pour les travailleurs.[16]

L'OFSP et l'OFEV ont lancé un plan d'action de recherche et de développement concernant les nanoparticules[17]. Un important rapport de base concernant les nanoparticules a été édité[18]. Il servira comme base pour le plan d'action. Il s'inspire fortement d'un plan similaire au niveau européen[19].

---

11 Karlaganis G., OFEV (www.ikaoe.unibe.ch/veranstaltungen/ws0607/vortragsreihe/Referat_Karlaganis.pdf)
12 Roure F., présidente de la section juridique et économique au conseil général des technologies de l'information, Nanoforum, ibid.
13 Rose J., communication personnelle
14 Wengert St., OFSP, communication personnelle
15 Novack B., Th.D. Bucheli, Occurrence, behaviour and effects of nanoparticles in the environment, Environ. Pollut. (2007), in press.
16 SUVA (www.suva.ch/nanoparticules)
17 OFEV (www.bafu.admin.ch/chemikalien/01389/01393/01394/index.html?lang=fr)
18 Meili C. et al, ibid.
19 Commission européenne : "Nanosciences et nanotechnologies : un plan d'action pour l'Europe 2005-2009", (http://eur-lex.europa.eu/smartapi/cgi/sga_doc?smartapi!celexplus!prod!DocNumber&type_doc=COMfinal&an_doc=2005&nu_doc=243&lg=fr)

3.5 Mesures provisoires à prendre

Quelles sont les précautions à prendre lors de l'application de ces produits, en l'état actuel des connaissances ? Nous avons reçu très peu de propositions en réponse à cette question.

Monsieur Riediker propose d'attendre les premiers résultats du programme de recherche. L'un des objectifs est justement l'élaboration de telles règles provisoires. A défaut, il faudrait au minimum répertorier l'application de ces produits. S'il s'avère que ces derniers causent des nuisances inacceptables, ils pourraient alors être enlevés. Une autre possibilité serait d'accompagner l'application par un Institut de recherche, comme par exemple l'EAWAG.[20]

L'autre remarque est celle déjà mentionnée par Monsieur Stark.

A notre avis, avec l'emploi prématuré de TiO_2 nanométrique on court un risque sanitaire et écologique inconnu. Dans le passé, l'humanité a déjà fait plusieurs fois de mauvaises expériences en utilisant des produits ou procédés "manifestement" anodins, sans un examen minutieux sur les risques sanitaires et environnementaux. Nous citons les exemples les plus médiatisés :

- Amiante : l'amiante est un produit naturel de composition chimique tout à fait anodine. Le danger sanitaire repose sur le fait que la substance n'est pas soluble et présente une forme fibreuse.
- Polychlorbiphényle : ce produit semblait n'avoir aucune activité physiologique. Il est cependant persistant. Il s'accumule dans la chaîne alimentaire pour atteindre des concentrations nocives, malgré sa faible réactivité.
- Phosphates dans la lessive : ce produit était considéré comme non dangereux. Au contraire, c'est un engrais. De ce fait, il a causé dans les eaux de surface une croissance excessive des algues et, par ce biais, une pollution secondaire.
- Composés appauvrissant la couche d'ozone : extrêmement peu réactifs, ces produits ne présentent aucune toxicité. Ils sont persistants et peuvent migrer dans la stratosphère d'où ils détruisent la couche d'ozone. Ceci amène une augmentation du rayonnement ultraviolet nuisible.
- Prions : le fourrage du bétail herbivore avec des produits carnés a causé la maladie de la "vache folle". Malgré un traitement thermique intense, certaines formes pathogènes inconnues jusque-là ont persisté.
- Dioxyde de carbone : complètement anodin dans les concentrations que l'on trouve dans l'atmosphère, l'émission massive de ce produit conduit au réchauffement climatique.

Ces exemples ont en commun le fait que le mécanisme de toxicité était complètement inattendu. Il aurait fallu à chaque fois un vaste programme de recherche pour l'élucider. Souvent ce sont des produits chimiquement inertes qui ont été mis en jeu. Presque toujours l'emploi de grandes quantités industrielles était impliqué.

L'emploi du TiO_2 pourrait s'inscrire parfaitement dans cette liste. Les recherches préliminaires présentent des indices forts dans ce sens. Le TiO_2 nanométrique est un produit persistant, à comportement physicochimique inhabituel.

---

[20] Michael Riediker, IST- Lausanne, communication personnelle.

4 CONCLUSION

Tous nos interlocuteurs ont relevé que les connaissances actuelles du TiO_2 sont de loin trop lacunaires pour proposer des méthodes d'application, ceci même à titre provisoire.

Il n'existe pas de recommandation crédible d'utilisation provisoire ou expérimentale d'un produit dont les connaissances sur le comportement environnemental et physiologique sont aussi lacunaires.

Il est bien évidemment impossible d'éliminer tous les risques lors de l'emploi d'un nouveau produit. Cependant, il est, à notre avis, irresponsable d'utiliser un tel produit avant même de rechercher les dangers connus et d'évaluer leurs risques.

Nous déplorons l'emploi prématuré de ces produits en Italie, en France et en Belgique, et nous souhaitons que ces imprudences ne soient pas répétées sur le territoire de notre Canton.

Avant l'emploi de cette substance, il faudrait au moins attendre les premières conclusions du programme de recherche engagé par l'OFSP et l'OFEV.

F. Dalang
Adjoint scientifique

M.-A. Bianco
Directrice