



HAL
open science

Caractérisation physico-chimique des particules émises hors échappement par le trafic routier

Asma Beji

► **To cite this version:**

Asma Beji. Caractérisation physico-chimique des particules émises hors échappement par le trafic routier. Génie des procédés. Université de Lyon, 2020. Français. NNT : 2020LYSE1206 . tel-03546512

HAL Id: tel-03546512

<https://theses.hal.science/tel-03546512>

Submitted on 28 Jan 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N°d'ordre NNT : xxx



THÈSE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Opérée au sein de
L'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale 162
(Mécanique, Énergétique, Génie civil, Acoustique)

Spécialité de doctorat : Génie des procédés - Matériaux

Soutenue publiquement le 27/10/2020, par :

Asma BEJI

Caractérisation physico-chimique des particules émises hors échappement par le trafic routier

Devant le jury composé de :

Le Coq, Laurence
Murzyn, Frédéric
Astorga-Llorens, Covadonga
D'Anna, Barbara
Giroir-Fendler, Anne

Professeur
Enseignant/chercheur HDR
Scientific Officer
Directrice de recherche
Professeur

IMT Atlantique
ESTACA Campus Ouest
Joint Research Center
CNRS Marseille
Université Lyon 1

Rapporteure
Rapporteur
Examinatrice
Examinatrice
Examinatrice –
Présidente

Khaldi, Salah
Deboudt, Karine

Directeur de recherche
Professeur

Université Gustave Eiffel
Université du Littoral
Côte d'Opale
Université Gustave Eiffel

Directeur de thèse
Co-directrice de thèse

Muresan, Bogdan

Chargé de recherche

Université Gustave Eiffel

Co-directeur de thèse

Gagnepain, Laurent

Ingénieur expert

ADEME

Invité

Résumé

Les particules émises hors échappement (PHE), provenant de l'usure des freins et du contact pneu-chaussée, contribuent significativement à la dégradation de la qualité de l'air et présentent un risque majeur pour la santé humaine. Ces émissions proviennent de sources multiples et sont actuellement mal décrites. De plus, les méthodes utilisées pour les appréhender sont souvent inadaptées. Pour tenter d'affiner cette problématique, ce travail de thèse s'est attaché à caractériser la physico-chimie des PHE ainsi que leurs dynamiques d'émission. Des expérimentations complémentaires ont été menées au moyen de grands équipements scientifiques et dans différents environnements. Celles réalisées au laboratoire, sur un banc à rouleau, se sont focalisées sur les particules d'usure des freins. Des mesures embarquées, effectuées avec un véhicule instrumenté sur une piste d'essais et sur route, ont permis d'étudier les particules émises par le contact pneu-chaussée. Finalement, des campagnes de mesures ont été effectuées en bord de route afin d'évaluer la contribution des PHE dans l'atmosphère proche des axes routiers.

Un des principaux résultats met en lumière que les PHE appartiennent non seulement au mode grossier, prépondérant en masse, mais également aux modes fin et ultrafin prépondérants en nombre. Les émissions des nanoparticules émises par l'usure des freins dépendent de la température de l'interface plaquettes-disque et par conséquent de la force et de la fréquence de freinage. Les émissions des particules du contact pneu-chaussée augmentent avec la vitesse et les variations brutales de celle-ci. À l'image des sources, la composition chimique des PHE est très diverse. Elle est fortement liée à la composition des plaquettes et du disque des freins, des pneus, de la chaussée et de l'ensemble de contaminants déposés sur la route et remis en suspension. Ces PHE sont néanmoins souvent formées par des composés carbonés, avec une teneur importante en métaux et autres minéraux (ex. Fe, Cu, Al, Si, S, Ca...etc.). En fait, il existerait un lien entre émissions de PHE des freins et du contact pneu-chaussée : les premières modifient la dynamique d'émission des secondes via la constitution d'un troisième corps abrasif déposé sur la chaussée. Ceci a été exploré et discuté en relation avec l'influence de la remise en suspension. Un intérêt de ce travail est, entre autre, d'estimer l'exposition aux PHE fines et ultrafines à proximité des grands axes routiers. Il permet aussi d'évaluer l'influence des principaux paramètres contrôlant les émissions des PHE et, au-delà, d'émettre des recommandations visant à réduire ces émissions et à améliorer la mobilité durable.

Abstract

Non-exhaust particles (NEP) from brake wear and tire-road contact contribute significantly to air quality degradation and present a serious risk to human health. These emissions come from multiple sources and are currently poorly described. In addition, the methods used to capture them are often inadequate. To try to refine this issue, this PhD work has focused on characterizing the physico-chemistry of NEP and their emission dynamics. Complementary experiments were conducted using large scientific equipments and in different environments. Those carried out in the laboratory, on a chassis dynamometer, focused on brake wear particles (BWP). On-board measurements, carried out with an instrumented vehicle on a test track and on the road, made it possible to study the particles emitted by tire-road contact (TRCP). Finally, measurement campaigns were carried out at the roadside to evaluate the contribution of NEP in the atmosphere close to the roads.

One of the main results highlights that NEP belong not only to the coarse mode, preponderant in mass, but also to the fine and ultrafine modes, preponderant in number. Nanoparticle emissions from brake wear depend on the temperature of the brake system and therefore on the braking force and frequency. Particle emissions from tire-road contact increase with speed and its sudden changes. Like the sources, the chemical composition of NEPs is very diverse. It is strongly linked to the composition of the brake pads and discs, the tires, the road surfaces and the set of contaminants previously deposited on the pavement and resuspended. Nevertheless, these NEP are often formed by carbonaceous compounds with a high content of metals and other minerals (e.g. Fe, Cu, Al, Si, S, Ca...etc.). In fact, there is a link between NEP emissions from brakes and tire-road contact: the former modifying the dynamics of the latter via the constitution of a third abrasive body deposited on the pavement. This has been explored and discussed in relation to the influence of resuspension. An interest of this work is, among others, to estimate the exposure to fine and ultrafine NEP near major roads. It also makes it possible to assess the influence of the main parameters controlling NEP emissions and, beyond that, to issue recommendations aimed at reducing these emissions and improving sustainable mobility.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier l'Université Gustave Eiffel de m'avoir accueillie dans des bonnes conditions pour pouvoir mener à bien cette thèse. Merci à chacun des membres de mon jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait de s'intéresser à ce travail et d'accepter de l'évaluer.

Je souhaite remercier mon directeur de thèse Salah Khardi d'avoir proposé ce sujet de thèse intéressant et de m'avoir donnée l'opportunité de travailler sur cette thématique. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a accordée durant ces trois ans de thèse, et pour son aide et ses précieux conseils.

Je tiens à remercier chaleureusement ma codirectrice de thèse Karine Deboudt qui m'a encadrée avec bienveillance, tout d'abord comme stagiaire et enfin comme doctorante. C'est grâce à elle que cette thèse a vu le jour, car elle a cru en moi, elle m'a constamment poussée à être rigoureuse, à me surpasser et en étant toujours à l'écoute. Son énergie et sa confiance ont été des éléments moteurs pour moi. J'aimerais également lui dire à quel point j'ai apprécié sa grande disponibilité et son respect sans faille des délais serrés de relecture des documents que je lui ai adressés, notamment pour sa relecture méticuleuse de chacun des chapitres de ce manuscrit de thèse, malgré la période de ses vacances (Ceci dit avec le Covid, nous n'avons pas eu de vraies vacances 😊). Les mots me manquent pour vous remercier à la hauteur de votre encadrement, et ça a vraiment été un bonheur de travailler avec vous.

Je remercie également mon encadrant Bogdan Muresan, pour son implication dans le projet, notamment sur la problématique des particules pneu-chaussée. Il m'a beaucoup aidée et encouragée, j'ai apprécié son enthousiasme et sa sympathie. Je voudrais aussi le remercier pour ses relectures des articles et du manuscrit de thèse, pour ses corrections et suggestions toujours avisées qui m'ont aidées sans doute à clarifier ma pensée parfois embrouillée.

Mes remerciements vont également à la directrice du laboratoire Mme. Véronique Cerezo pour son aide et ses encouragements, et aux personnels de l'université Gustave Eiffel avec

qui j'ai échangé, particulièrement Rochdi Trigui, Alexandra Richard, Serge Pélissier... de Bron, je les remercie pour leur sympathie, et Laurence Lumière de Nantes.

Et je ne peux pas passer sans exprimer mes profonds remerciements à mon équipe technique Patrick Tassel, Pascal Perret et Sophie Serrindat, avec lesquels j'ai travaillé lors des expérimentations au laboratoire. Je les remercie également pour leur bonne humeur et l'énergie positive qu'ils m'envoient à chaque fois qu'ils passent par mon bureau.

Je sais grée au laboratoire de physicochimie de l'atmosphère LPCA de m'avoir accueillie à Dunkerque pour travailler avec le microscope électronique. Je remercie l'équipe du LPCA avec laquelle j'ai travaillé, lors des campagnes de mesures en bord de route, et particulièrement Pr. Pascal Flament et M. Marc Fourmentin. Merci encore Pascal pour la relecture et la correction du premier article.

J'exprime ma gratitude à l'ADEME (projet Captatus) pour son soutien financier et particulièrement Monsieur Laurent Gagnepain pour l'honneur qu'il m'a fait pour sa participation à mon jury de thèse.

Je remercie également mes collègues pour leur bonne humeur et les bons moments qu'on a pu partager ensemble, ce qui m'a permis de travailler tous les jours dans une ambiance décontractée, et particulièrement Bilal, Adnan, Aysha, Simon, Cédric et Sylvain.

Ma reconnaissance va à ceux qui ont plus particulièrement assuré le soutien affectif de ce travail doctoral : ma famille et mes amis. Je remercie mes parents, ma sœur Imen et mon frère Karim, qui ont toujours cru en moi et m'ont supportée. Je remercie mes amis pour leur soutien moral de près et de loin et particulièrement : Ma meilleure amie Amira qui, malgré la distance, est toujours là pour moi, Nader, étant lui aussi passé par là, il était de bons conseils, et aussi Ines, Sarra, Imen, Ilyes, Housseem et Nabil. J'exprime aussi ma gratitude à Latifa pour son énergie positive et ses conseils précieux.

Ces remerciements ne peuvent s'achever, sans une pensée toute particulière pour ma source de bonheur et de force Mahmoud. Merci d'être toujours à mes côtés !

Table des matières

Introduction générale.....	19
Chapitre 1 : État de l’art.....	24
I. Les particules atmosphériques	24
I.1. Classification des particules atmosphériques	24
I.2. Formation et évolution physico-chimique des particules	25
I.2.1. Processus mis en jeu.....	25
I.2.1.1. Processus de nucléation.....	25
I.2.1.2. Processus de croissance des particules.....	26
I.2.1.3. Dépôt sec ou humide.....	26
I.2.2. Distribution granulométrique résultante	26
I.3. Sources et composition chimique	27
I.3.1. Les particules d’origine naturelle	28
I.3.2. Les particules d’origine anthropique	28
II. Contextes de l’étude des particules émises par le trafic routier	30
II.1. Contexte sanitaire	30
II.2. Contexte réglementaire et technologique	32
II.3. Contexte scientifique	34
III. Caractéristiques physico-chimiques des particules émises hors échappement.....	35
III.1. Les particules émises par l’usure des freins	36
III.1.1. Les freins : classification et composition	36
III.1.2. Formation et évolution des particules d’usure des freins.....	37
III.1.3. Méthodologies de mesures des émissions.....	38
III.1.4. Granulométrie des particules d’usure des freins	39

III.1.5. Composition chimique des particules d'usure des freins	40
III.2. Les particules émises par le contact pneu-chaussée	41
III.2.1. Les pneus : classification et composition	41
III.2.2. Les revêtements routiers : type, composition et texture.....	42
III.2.2.1. Type et composition	42
III.2.2.2. Texture.....	43
III.2.3. Formation et évolution des particules issues du contact pneu-chaussée.....	44
III.2.4. Méthodologies de mesures	45
III.2.5. Granulométrie et composition chimique des particules émises par le contact pneu-chaussée	47
III.2.5.1. Les particules d'usure des pneus	47
III.2.5.2. Les particules de la route	48
IV. Objectifs de la thèse	48
Chapitre 2 : Matériels et méthodes	50
I. Méthodologies développées	50
I.1. Mesures en laboratoire	50
I.2. Mesures embarquées sur piste d'essais et sur route.....	56
I.3. Mesures en bord de route	62
II. Instrumentation de mesures et d'échantillonnages	65
II.1. Analyse et contrôle de la qualité des mesures et prélèvements	65
II.2. Instrumentation pour mesures granulométriques	68
II.2.1. Les compteurs de particules « OPC »	68
II.2.2. L'impacteur en cascade à 13 étages « ELPI »	68
II.2.3. Le spectromètre « FMPS »	69
II.2.4. Inter-comparaison ELPI-FMPS	70
II.3. Méthodologie de prélèvement et d'analyse chimique	72
II.3.1. Les prélèvements de particules	72

II.3.2. L'analyse chimiques des particules.....	76
II.3.3. Le traitement statistique des données.....	77
Chapitre 3 : Les particules d'usure des freins	80
I. Analyse granulométrique des particules d'usure des freins	80
I.1. Les distributions granulométriques à la source pour le profil de freinage « urbain »	80
I.1.1. Le profil granulométrique.....	80
I.1.2. Effet de la succession des freinages sur la granulométrie des émissions	82
I.2. Effet de la fréquence de freinages sur la concentration des émissions	85
I.3. Effet de l'éloignement de la source sur la granulométrie	87
I.4. Effet de la force de freinage sur les émissions des freins	89
I.4.1. Les distributions granulométriques des profils de freinage « urbain », « périurbain » et « autoroutier »	89
I.4.2. Effet de la variation de la concentration sur la granulométrie des émissions	92
I.4.3. Effet de la température des freins sur les nanoparticules	95
II. Analyse chimique des particules d'usure des freins	97
II.1. Analyse des plaquettes des freins	98
II.2. Analyse chimique des particules émises par l'usure des freins	101
II.2.1. Aperçu général de la composition des particules émises lors des trois profils de freinage	101
II.2.2. Morphologie des particules émises lors du profil de freinage « urbain »	105
II.2.3. La composition chimique des particules émises lors du profil de freinage « urbain »	106
II.2.4. Effet de l'éloignement à la source sur la composition chimique des particules ...	108
Chapitre 4 : Les particules du contact pneu-chaussée	111
I. Préambule	111
II. Caractéristiques des particules du contact pneu-chaussée et évolution lors de leur dispersion en champ proche	113

II.1. Determinants of TRCP emission dynamics on the road.....	115
II.2. Determinants of TRWP emission dynamics on the road.....	119
II.3. Spatial distribution of emissions in relation to the areas being crossed	123
II.4. Assessment of TRCP emission dynamics on the test track	125
II.5. Assessment of TRWP emission dynamics on the test track	127
II.6. Dispersion of TRCP at various distances from the driving lane	130
II.7. Conclusion	131
III. Morphologie et composition chimique des particules émises au contact pneu-chaussée.....	132
III.1. Source materials	133
III.1.1. Tire.....	133
III.1.2. Road surface (including deposited dust).....	135
III.1.3. Brake system	137
III.2. Characteristics and origin of Tire Road Contact Particles (TRCP)	140
III.2.1. Giant particles.....	140
III.2.2. Micron- and submicron-sized TRCP	142
III.3. Conclusion	147
IV. Les conclusions	148
Chapitre 5 : Les particules atmosphériques en bord de route.....	150
I. Introduction	150
II. Conditions météorologiques et trafic routier	151
II.1. Caractéristiques du trafic routier	152
II.2. Conditions météorologiques :	153
III. Analyses granulométriques	156
III.1. Évolution temporelle de la concentration en nombre des particules.....	156
III.2. Les distributions granulométriques	158

III.3. Concentrations massiques de PM10, PM2.5 et PM1	162
IV. Analyses chimiques	165
IV.1. Étude de la fraction hydrosoluble de la matière particulaire	166
IV.2. L'analyse individuelle des particules	167
IV.3. Conclusions	173
Conclusions générales et perspectives	179
Références bibliographiques.....	183
<i>Valorisations</i>	205
Annexes.....	206

Liste des figures

Figure 1 : Processus de l'évolution des particules atmosphériques : Nucléation, condensation, coagulation et dépôt.	25
Figure 2 : Classification des particules selon la taille et les modes usuelles	27
Figure 3 : Pénétration des particules dans le système respiratoire humain. Source: (Poepping et al., 2010).....	31
Figure 4 : Structure du frein à disque	36
Figure 5 : Structure du pneu.....	41
Figure 6 : Exemples de différents types de revêtements bitumineux	43
Figure 7 : L'illustration de la macrotexture et microtexture de la surface	44
Figure 8 : Le véhicule installé sur le banc à rouleau de l'IFSTTAR, encapsulé dans une cellule (le tuyau, extracteur de gaz d'échappement, sort à travers un trou sur la plaque du plafond), le système de prélèvement des particules des freins (en bas, à gauche), et les deux points de mesures étudiés : point (S) à la sortie du préleveur sur le côté gauche de la cellule et le point (A) au niveau de la paroi arrière de cellule.....	51
Figure 9 : Adaptation de la soufflante à la cellule (à droite les dimensions en CAO ; à gauche, la réalisation installée sur le banc à rouleau)	53
Figure 10 : Les cycles Artémis urbain, périurbain et autoroutier (à gauche) et les profils de freinage extraites de ces cycles (à droite).....	54
Figure 11 : Capteur de mesure de température (de marque Texense) et son positionnement par rapport à la surface de contact des freins	55
Figure 12 : Mesures embarquées des émissions de PHEpneu (mesurées derrière le pneu avant droit, photo au milieu, et dans le creux du pneu, photo à droite) au moyen du véhicule instrumenté du centre Ifsttar de Nantes et des analyseurs de particules embarqués dans une remorque attachée au véhicule	57
Figure 13 : Circuit routier de mesures embarquées sur route à Nantes.....	61
Figure 14 : Site Saint Quentin Fallavier dit « aval » (à gauche), et site le Rondeau dit « aval » (à droite)	63
Figure 15 : Le site « Jean Jaurès » à Lyon (campagne 2 de mesure d'Aout 2018).....	64
Figure 16 : Les types de prélèvement isocinétique et non-isocinétique	65
Figure 17 : L'impacteur en cascade à 13 étages ELPI et son principe de fonctionnement	69
Figure 18 : Le spectromètre FMPS et son principe de fonctionnement	70
Figure 19 : comparaison entre les distributions granulométriques de l'ELPI et FMPS.....	72
Figure 20 : L'impacteur en cascade à 3 étages (à gauche) utilisé pour les prélèvements des particules et son principe de fonctionnement (à droite)	73
Figure 21 : Les supports de collecte utilisés: les membranes en polycarbonate et des grilles TEM fixées au-dessus (à gauche), et les pastilles en carbone (à droite).....	75
Figure 22: Le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la dispersion d'énergie des rayons X (MEB-EDS)	76
Figure 23 : Le traitement statistique avec R	79

Figure 24 :Distributions granulométriques pondérées en nombre et en masse des BWP (profil de freinage de type urbain) obtenues avec l'ELPI (à gauche) et avec le FMPS (à droite)	81
Figure 25 : Effet de la fréquence de freinage et la température des freins sur la granulométrie des émissions de BWP (profils de freinage urbains)	83
Figure 26 : Suivi de l'évolution de la concentration des particules émises (à gauche) et de la température des freins (à droite) lors d'une séquence de freinages de type urbain (U) répétée trois fois avec pause, et lors d'une séquence de freinage de type périurbain (P), répétée deux fois avec pause (P1), et repetée trois fois sans pause (P2)	86
Figure 27 : Effet de la distance par rapport à la source sur la distributions granulométriques en nombre (panneau de gauche) et en masse (panneau de droite) des BWP	88
Figure 28 : Distributions granulométriques pondérées en nombre et en masse pour trois profils de freinages : urbain, périurbain et autoroute. Une distinction est faite entre les mesures obtenues au moyen du dispositif ELPI (haut) et celles obtenues avec le dispositif FMPS (bas).....	90
Figure 29 : Variation temporelle de la concentration et de la température des freins pour les trois profils de freinages	93
Figure 30 : Variation de la concentration de particules émises ($\#/cm^3$) en fonction du diamètre de mobilité (nm) pour les pics de la concentration SU1 (a), SS1 (b), SH1 (c) et SH2 (d).....	94
Figure 31 : Effet de l'effet la température des freins sur la granulométrie des nanoparticules	96
Figure 32 : Observations des plaquettes des freins avant (à gauche) et après les essais (au milieu et à droite).....	98
Figure 33 : Les résultats de l'analyse au MEB-EDX d'une surface de la garniture des plaquettes de freins utilisée lors des expérimentations.....	100
Figure 34 : Résultats de l'analyse globale des particules des freins au MEB-EDX pour les trois profils de freinage urbain, périurbain et autoroute	104
Figure 35 : Exemple de variabilité morphologique des émissions particulaires issues de freinages sur banc à rouleau.	105
Figure 36 : Classification des BWP analysées selon leur composition chimique (en % massique) sur 5 clusters : A,B, C, D et E pour le point (S) et les clusters M,N,O,P et K pour le point (A).....	109
Figure 37 : schéma descriptif des différentes types de particules émises par un véhicule routier	112
Figure 38: Evolution of TRCP and TRWP emissions, in number (upper panels) and mass (lower panels), measured on the road vs. driving speed. The empty and filled circles stand for emissions per unit of distance and time, respectively. The square symbols refer to situations where TRWP contamination by exhaust and brake particles was limited. While the fitting curves account for the entire dataset, the square symbol data were used to formulate Equation 6.....	116
Figure 39: Changes in two key vehicle variables (driving speed and torque on the instrumented wheel) and particulate emissions per kilometer as a function of the area traversed.	118

Figure 40: Standardized size distributions and relative contributions (in the form of bar charts +1 S.E.) of TRCP and TRWP for various types of roads (upper panels) and driving situations (lower panels). The proposed size distributions involve ELPI and OPC data. The data associated with the 1.0-5.0 μm size range common to both devices were used to splice their signals. The asterisk in the bar charts indicates that these were in fact relative contributions, derived by dividing the emissions per time (dashed bars) or distance (solid bars) by the corresponding average values obtained over the 25-km route	120
Figure 41: Upper panel, relative contributions (+1 S.E.) of ultrafine, accumulation and coarse TRCP modes for various types of pavements of specified macro- and microtextures. They have been obtained by dividing the corresponding number concentrations by those of the conventional AC2 pavement. Lower panels, contributions of ultrafine, accumulation and coarse modes to total TRCP and TRWP concentrations (in number and mass) for one SMA and two AC (aged 11 and 37 years) pavements.....	126
Figure 42: Standardized TRWP concentrations plotted as a function of speed variation (panel A: acceleration / panels B and C: deceleration) or kinetic energy recorded at the start of braking (panel D) (error bars: ± 1 S.E.). A distinction was drawn between mild and heavy decelerations as well as between data from different analytical instruments. Standardization was performed by dividing with the values obtained during the lowest accelerations or decelerations.	129
Figure 43: Sample-to-background (Bkgd) concentration ratios measured at the rear-of-wheel (TRCP) and at increasing distance from the driving lane (0.45 and 3.0 m) in considering the 0.01-10 μm particle size range. The error bars account for standard errors calculated over the dataset from five successive tests.	131
Figure 44 : Compositions at three different zone of the studied tire tread	135
Figure 45 : Particles trapped in surface asperities (Source: PhD Y.HICHRI 2018)	136
Figure 46 : Elemental maps of the brake pads used in the instrumented vehicle	138
Figure 47 : examples of different micron-sized BWP collected near brake system during test track experiments : spherical carbonaceous particles (a) , iron-rich irregular particles (wt%Fe=80%) (b) and agglomerated particles formed of carbonaceous particles (black fibers) enriched of iron (bright spots) and in less extent Si, Al, Mg and Ba (c)	138
Figure 48 : Chemical composition (in mass %) of BWP(total particles =768) collected on-road for the ultrafine PM<0.1 μm , fine PM [0.1-1 μm] and coarse PM [1-10 μm] fractions	139
Figure 49 : examples of SEM images of giant TRCP sampled during the test tracks experiments (Scales are located below the photos) indicating the different origin of particles: a,b) road wear, c) tire wear, d) filler mixture of tire tread, e) tire rubber, f) agglomeration of particles from both tire wear and road wear.....	141
Figure 50: Typical morphologies of tire-road contact particles collected rear-of-wheel during test track experiments: agglomerated (d,e), cubic (f). The identification of these particles (top left of each SEM-EDX image) corresponds to the particle types in Table 1	144
Figure 51 : examples of micron-sized TRCP collected rear-of-wheel during on-road experiments.....	144

Figure 52 : Statistical classification of TRCP collected rear-of-wheel, during test tracks experiments (above) and during on-road measurements (below), the table represent elemental composition considering others elements than C and O (in wt.% normalized without C and O)	146
Figure 53 : schéma conceptuel d'implantation des stations dites « amont » et « aval » sur les trois sites étudiés.	152
Figure 54 : Évolution temporelle du trafic routier cumulé dans les 2 sens de circulation, durant la campagne de mesures et prélèvements (Q_PL : Nombre de poids-Lourds ; Q_VL : Nombre de véhicules légers).	153
Figure 55 : Evolution temporelle de la force et la direction du vent enregistrées sur les sites de Saint Priest, de Saint Quentin Fallavier et du Rondeau, dans les stations aval (gauche) et amont (droite).....	154
Figure 56 : Rétro-trajectoires sur 48h des masses d'air arrivant à 500m d'altitude sur le site du SP, SQ et R à 9h (vert), 14h (bleu) et 19h (rouge) (calcul Hysplit, www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php).	155
Figure 57 : Variation temporelle horaire de la concentration moyenne en nombre par dans les deux stations étudiées de chaque site	157
Figure 58 : Les distributions granulométriques en nombre (en bleu) et en masse (orange) des particules ayant un diamètre aérodynamique compris entre 0.007-10 μm pour les 3 sites : SP, SQ et R, dans les stations aval (matin et après-midi en nombre et durant toute la journée en masse) et les stations amont (durant toute la journée).....	159
Figure 59 : Distributions granulométriques moyennes en nombre des particules ultrafines ayant un diamètre de mobilité électrique compris entre 6 – 523 nm sur les trois sites étudiés : SP, SQ et R, dans les stations aval.....	161
Figure 60 : Concentration moyenne massique de PM10, PM2.5 et PM1 pour chaque station de site SP(moyenne de la période de l'après-midi en aval et en amont), des sites SQ et R (moyennes durant la journée en aval et en amont).....	163
Figure 61 : Proportion des fractions PM1, PM2.5-1 et PM10-2.5 dans PM10.....	164
Figure 62 : Concentration en fraction hydrosoluble ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) pour les différentes fractions granulométriques prélevées sur les stations avala et amont des trois sites étudiés (SP, SQ et R) durant le matin (AM) et l'après-midi (PM).	166
Figure 63 : Proportion relative des particules contenant du fer parmi les particules collectées en bord de route selon la fraction granulométrique considérée.	174
Figure 64 : Composition élémentaire (% atomique) des particules de PM10-1 μm contenant du fer et classées parmi les clusters 1 et 2 et images typiques correspondantes	175
Figure 65: imageries et spectres EDX associés de particules collectées (sur grille TEM en Ni) en station sud du site de Saint Priest, sur la fraction granulométrique PM1-10 μm	177

Liste des tableaux

Tableau 1 : Les différents types des plaquettes des freins, leur composition et caractéristiques	37
Tableau 2 : Différentes roches à l'origine des granulats naturels constitutifs des revêtements	43
Tableau 3 : L'estimation de la contribution (%) des pneus à la matière particulaire atmosphérique présente en bord de route, tableau inspiré de (Panko et al., 2013; Amato, 2018).	47
Tableau 4 : Les différentes planches de la piste étudiées ; nominations, aspect ainsi que leur niveau de macrotexture (caractérisé par la valeur de la profondeur de texture MTD) et microtexture (caractérisé ici par une valeur d'adhérence).....	59
Tableau 5 : La composition chimique des roches constitutives de la planche AC2 de la piste d'essais	60
Tableau 6 : Tableau synthétique des campagnes de mesures réalisés (lieu, dates, type du fond atmosphérique et les types des stations installées)	62
Tableau 7: Le calcul des efficacités d'aspiration pour les particules dans la gamme de taille 1-10µm pour différentes vitesses, des essais au laboratoire et des mesures embarquées	67
Tableau 8 : Tableau comparatif entre les diamètres moyen D50 des gammes de taille commune des particules mesurées par l'ELPI et FMPS	71
Tableau 9 : Tableau récapitulatif des différents préleveurs de particules utilisés pour les campagnes au bord de route	74
Tableau 10 : Récapitulatif de l'instrumentation de prélèvement utilisée dans les différents milieux d'étude	75
Tableau 11 : Variation du ratio de la concentration au point (S) par la concentration au point (A) en nombre et en masse pour les différentes gammes de tailles de particules	88
Tableau 12 : Caractéristiques choisies des trois profils de freinage utilisés: i.e. urbain, périurbain et autoroutier	90
Tableau 13 : Compositions élémentaires issues de cartographie MEB-EDX (x55) de 8 garnitures de plaquettes de freins courantes, en % massique (ND = non détectable). L'erreur relative associée à ces valeurs est de l'ordre de 20%.	101
Tableau 14 : Répartition en classes de tailles des particules de freins émises au cours de différents profils et collectées par prélèvements passifs. La répartition a été construite par comptage automatisé sur clichés MEB.	102
Tableau 15 : Composition chimique (en %massique) des 807 particules issues du profil de freinage « urbain » analysées par MEB-EDX. Dm = diamètre moyen. Chaque mode représente un étage de l'impacteur en cascade, A : l'étage 0.1-1 µm et C : l'étage 1-10 µm.	106
Tableau 16 : Description des différents types de particules, leur correspondances en anglais ainsi que leur acronymes	113
Tableau 17: rock composition (in wt.%) of Rhyolite and Gneiss, the two types of rock aggregates contained in the road surface of the test tracks with a proportion of 35 and 64%, respectively.	136

Tableau 18: Mean elemental composition (wt. %) and mean diameter (Dm, in μm) for particles emitted rear-of-wheel, on test track. The number of particles analyzed (n) by SEM-EDX and the relative proportion (P) of the various particle types are indicated for each size mode. Only those elements with a mean concentration of at least 0.8% are reported.....	143
Tableau 19 : Composition, origin and proportion of TRCP collected during test track and on-road experiments (from fig.52).....	145
Tableau 20 : Classification des particules collectées en station amont des trois sites SP, SQ et R pour la fraction PM1.0-10 μm durant la journée. Seuls les éléments ayant un pourcentage massique supérieure à 1% dans au moins un des clusters sont présentés ici.....	168
Tableau 21 : Classification des particules collectées en station amont des trois sites SP, SQ et R pour la fraction PM0.1-1 μm durant la journée. Seuls les éléments ayant un pourcentage massique supérieure à 1% dans au moins un des clusters sont présentés ici.....	168
Tableau 22 : Comparaison de la classification des particules collectées en station aval du site SP, pour les fraction PM1-10 μm et PM0.1-1 μm , le matin (AM) et l'après-midi (PM). Seuls les éléments ayant un pourcentage massique supérieure à 1% dans au moins une des classes sont présentés ici.....	169
Tableau 23 : Comparaison de la classification des particules collectées en station aval du site SQ, pour les fraction PM1-10 μm et PM0.1-1 μm , le matin (AM) et après-midi (PM). Seuls les éléments ayant un pourcentage massique supérieure à 1% dans une des classes sont présentés ici.	170
Tableau 24 : Comparaison de la classification des particules collectées en station aval du trois site R, pour les fraction PM1-10 μm et PM0.1-1 μm , le matin (AM) et l'après-midi (PM). Seuls les éléments ayant un pourcentage massique supérieure à 1% dans au moins une des classes sont présentés ici.	170
Tableau 25 : Abondance relative des particules PM1-10 μm contenant du fer, collectées sur les stations "aval" des sites SP, SQ et R.....	175

Liste des annexes

Annexe 1 : Caractéristiques du capteur de mesure des températures des freins.....	206
Annexe 2 : Caractéristiques techniques générales de la piste d'essais de Nantes	207
Annexe 3 : Les figures supplémentaires citées dans le chapitre 4, du papier (Beji et al., subm)	208
Annexe 4 : Vues des sites étudiés en bord de route (campagne 1)	211
Annexe 5 : Concentrations atmosphériques (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) des ions hydrosolubles en bord de route sur les sites SP, SQ et R	212
Annexe 6 : Papier publié (Beji et al. 2020).....	214

Glossaire

AEE : Agence européenne pour l'environnement

BWP : Brake wear particles

$dN/d\log D_p$: Distribution granulométrique en nombre des particules

MEB-EDX : Microscopie Electronique à Balayage associée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X

NEP : Non-exhaust particles

OMS : Organisation mondiale de la santé

PM : Matière particulaire

PM_{10} : Particules ayant un diamètre inférieur à 10 μm

$PM_{2.5}$: Particules ayant un diamètre inférieur à 2.5 μm

PM_1 : Particules ayant un diamètre inférieur à 1 μm

PHE : Particules émises hors échappement

PHE_{freins} : Particules émises par l'usure des freins

RWP : Road wear particles

TEM : Transmission Electron Microscopy

TRCP : Tire-road contact particles

TRWP : Tire and road wear particles

TWP : Tire wear particles

wt% : pourcentage massique

Introduction générale

La pollution de l'air en Europe est induite par l'introduction dans l'atmosphère de substances, principalement produites par l'activité humaine (émissions dites anthropiques), ayant des conséquences préjudiciables sur la santé et l'environnement (Arquès, 1998). Ces polluants, sous forme de gaz ou de particules, qu'ils soient émis par des sources fixes ou mobiles, contribuent à une forte dégradation de la qualité de l'air (Mayer, 1999) et sont dispersés dans l'atmosphère sous l'influence de plusieurs facteurs (vent, pluie, température élevée...etc.), touchant ainsi une grande partie de la population et de nombreux secteurs géographiques.

Plusieurs études épidémiologiques ont montré qu'une mauvaise qualité de l'air peut contribuer à une mortalité prématurée et à des maladies cardiovasculaires et respiratoires (Lefranc et al., 2009; Sun et al., 2010; Hoek et al., 2013; Zivin and Neidell, 2018). Parmi les polluants atmosphériques, la matière particulaire contribue significativement à cet impact sur la santé (Dockery, 2009; Massamba et al., 2014). Environ 3 à 4 millions de personnes dans le monde meurent chaque année à cause de l'exposition aux particules fines (Heft-Neal et al., 2018), dont 33 200 décès par an en France et 400 000 sur le continent européen (EEA, 2019). La toxicité des particules est associée d'une part à leur taille ; plus les particules sont petites et plus elles pénètrent profondément dans l'appareil respiratoire et ont un impact important sur la santé (Pope and Dockery, 2006; Valavanidis et al., 2008; Kumar et al., 2013; Stone et al., 2017) et d'autre part à leur composition chimique. Les métaux lourds associés aux particules tels que Cd, Pb et Hg (WHO, 2007) et les métaux de transition tels que Fe, Cu, Zn et Cr sont par exemple particulièrement toxiques en raison de leur capacité à produire des espèces réactives de l'oxygène, et donc du stress oxydatif dans les tissus biologiques (Wei et al., 2011).

Cet effet incontestable sur la santé des polluants atmosphériques a engendré une pression politique importante et la mise en place de réglementations appropriées. Conformément à l'article L. 221-1 du code de l'environnement, l'État assure, avec le concours des collectivités territoriales, la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement. L'article L. 221-3 de ce code précise que, dans chaque région, l'État confie la mise en œuvre de cette surveillance à des organismes agréés : Les Associations agréées de surveillance de la qualité de l'air. Les particules atmosphériques PM₁₀ et PM_{2.5} sont parmi les douze polluants actuellement réglementés et font l'objet de mesures continues, les valeurs moyennes annuelles limites étant fixées à 40 et 25 µg/m³, respectivement. Le niveau de pollution particulaire peut varier en fonction du moment de la journée et du lieu : les

Introduction générale

concentrations moyennes de polluants près des axes routiers et en milieu urbain sont par exemple plus élevées que celles observées en zone rurale (Mues et al., 2013). De nombreuses mesures ont été mises en place, sur le plan politique et scientifique afin de réduire la pollution de l'air liée aux activités humaines et ainsi limiter son impact sur la santé et l'environnement. En conséquence, l'évolution temporelle des concentrations atmosphériques des polluants réglementés depuis 2000 montre que la qualité de l'air s'améliore progressivement, (Ministère de la Transition écologique et solidaire, 2019). Néanmoins, la France est aujourd'hui condamnée par la justice européenne pour des dépassements de seuils en NO₂ et particules fines, et il lui est demandé d'engager des actions rapides et efficaces pour éviter ces dépassements dans le futur. Des efforts restent donc à faire afin de mieux comprendre l'origine de ces polluants et limiter leurs émissions.

Par ailleurs, la qualité de l'air résulte d'un équilibre complexe entre les apports de polluants atmosphériques et les phénomènes de dispersion et de transformation dans l'environnement. Dès leur formation, les particules subissent des processus (nucléation, condensation, coagulation ou encore agglomération) qui influent sur leurs propriétés physico-chimiques. Parmi les sources anthropiques, le trafic routier est considéré une source majeure d'émissions de particules, et contribue significativement à la dégradation de la qualité de l'air (Thorpe and Harrison, 2008a; EEA, 2012; Kumar et al., 2013; Pant and Harrison, 2013; Amato et al., 2014; Karagulian et al., 2015). Les émissions liées au trafic routier peuvent être émises à l'échappement ; par la combustion incomplète du carburant, ou hors échappement ; par l'usure des freins, des pneus, des routes et par la remise en suspension de la poussière de la route. Ces émissions, provenant de sources différentes, ont des caractéristiques physico-chimiques qui peuvent changer en fonction de plusieurs paramètres (ex. volume du trafic routier, type de conduite adapté, fond atmosphérique régional, les conditions météorologiques...etc.). Plusieurs études se sont intéressées à la caractérisation des particules atmosphériques en bord de route, tout en estimant la contribution de chaque source (Bi et al., 2007; Harrison et al., 2012; Weinbruch et al., 2014; Pipalatkhar et al., 2014; Amato et al., 2016; Scerri et al., 2018). Ces particules contribuent à la fraction fine et ultrafine mais également grossière de la matière particulaire atmosphérique, et génèrent des impacts sur la santé et l'environnement incontestables (Kelly and Fussell, 2015; Künzli et al., 2000; Pascal et al., 2012). Le transport routier est donc l'un des secteurs prioritaires d'action pour améliorer la qualité de l'air, focalisant aujourd'hui l'attention des pouvoirs publics et des scientifiques et s'inscrivant au cœur du débat sur l'environnement.

Introduction générale

On constate que, si les émissions à l'échappement du trafic routier sont largement étudiées, ce n'est pas le cas des émissions hors échappement, bien qu'elles contribuent autant, voire souvent plus, à la dégradation de la qualité de l'air (Harrison et al., 2012; Lawrence et al., 2013; Lawrence et al., 2016a; Padoan and Amato, 2018). Ces émissions hors échappement sont encore mal caractérisées et mal quantifiées car elles sont diverses, proviennent de plusieurs sources et les méthodes permettant de les appréhender sont complexes. Elles sont par ailleurs mal évaluées, en raison de leur variabilité car de nombreux paramètres influent sur leur caractéristiques physico-chimiques, tels que la diversité des véhicules, des plaquettes de freins, des pneus et des revêtements routiers (Amato, 2018). Concernant leur taille, les particules hors échappement représentent, au moins, un tiers des émissions de PM_{2.5} liées au trafic routier, alors qu'elles dominent la fraction grossière (Padoan and Amato, 2018). Des nanoparticules sont également émises hors échappement (Grigoratos et al., 2018; Alves et al., 2019), notamment lorsque la vitesse du véhicule et la pression de freinage augmentent (Kwak et al., 2013; Namgung et al., 2016; Park et al., 2018). Pour ce qui concerne leur composition chimique, les particules émises hors échappement montrent, d'une manière générale, une teneur importante en métaux, mais également en composés carbonés et minéraux (Gustafsson, 2018; Kukutschová and Filip, 2018; Panko et al., 2018). En se basant sur des études épidémiologiques récentes, l'impact sur la santé des particules hors échappement demeure incontestable et ne peut pas être négligé (Stafoggia and Faustini, 2018; Barosova et al., 2018; Rajhelová et al., 2019; Poma et al., 2019; Khan et al., 2019; Halle et al., 2020a; Selley et al., 2020). Enfin, le lien entre la distribution granulométrique, la composition chimique, et les effets possibles sur la santé justifie clairement la poursuite des recherches dans ce domaine, que cela concerne le développement de méthodologies de mesures ou de technologies/stratégies de contrôle des émissions hors échappement.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse est d'identifier les paramètres qui gouvernent les émissions de particules hors échappement d'un véhicule léger, au niveau du système de freinage et du contact pneu-chaussée, en précisant notamment leur influence sur les caractéristiques physico-chimiques des particules émises. Les caractéristiques du revêtement routier ou des paramètres de conduite tels que la variation de la vitesse, la force et la fréquence des freinages et la température des freins seront ainsi considérés. Pour ce faire, les caractéristiques physico-chimiques des particules émises hors échappement (PHE) seront étudiées dans trois environnements différents : Au laboratoire sous conditions contrôlées, sur une piste d'essais sous conditions semi-contrôlées et sur la route sous des conditions réelles non

Introduction générale

contrôlées. Il s'agira alors de déterminer dans quelles mesures les paramètres considérés (conduite et/ou revêtement routier) influent sur les distributions granulométriques, les concentrations ainsi que les compositions chimiques et la morphologie des particules émises hors échappement. Les particules atmosphériques présentes en bord de route et intégrant les émissions d'un panel de véhicules conséquent, seront également caractérisées.

Le manuscrit de thèse se divise sur cinq chapitres comme suit :

- Le premier chapitre dresse l'état de l'art et expose plus précisément le positionnement de notre thématique dans le contexte actuel, qu'il soit réglementaire, sanitaire et scientifique. Il présente également une revue sur les caractéristiques physico-chimiques des particules d'usure des freins et du contact pneu-chaussée.
- Le deuxième chapitre décrit les méthodologies utilisées et les stratégies de mesures et d'échantillonnages adoptées dans ce travail de thèse pour répondre aux problématiques soulevées. De plus, il aborde le cadre spécifique des trois environnements d'études : le banc à rouleau, la piste d'essais et les campagnes en bord de route, avec la description des dispositifs expérimentaux mis en place, de l'instrumentation utilisée et des méthodologies de traitement des données.
- Le troisième chapitre concerne l'étude des particules d'usure des freins, mesurées au laboratoire avec un banc à rouleau. L'effet des conditions de conduites, moyennant des profils de freinages (urbain, périurbain et autoroutier) spécialement conçus pour ces expérimentations est discuté, ainsi que l'éloignement du point d'émissions.
- Le quatrième chapitre concerne l'étude des particules émises par le contact pneu-chaussée (c.à.d. émise par l'usure des pneus, de la surface de la route et de la remise en suspension des poussières déposées sur la chaussée). Ce chapitre intègre les « résultats et conclusions » de trois articles scientifiques. Il est donc rédigé en anglais avec une introduction et une conclusion en français. La première partie du chapitre, concerne l'étude des dynamiques d'émission des particules sur piste et sur route tout en considérant la conduite (vitesse, accélération, décélération...) et la texture de la chaussée ainsi que l'évolution de ces émissions lors de leur dispersion en champ proche. La deuxième partie du chapitre porte sur les analyses chimiques de ces particules afin de déterminer leurs morphologies et compositions et discuter de leurs origines.
- Le cinquième chapitre est consacré à l'étude des caractéristiques physico-chimiques des particules atmosphériques collectées en bord de route lors des différentes campagnes de mesures et prélèvements menées sur trois sites à Lyon et Grenoble. Les sources qui

Introduction générale

contribuent à la matière particulaire présente en bord de route étant multiples, nous nous sommes attachés à statuer s'il est possible d'identifier les particules issues des émissions hors échappement considérant leurs caractéristiques physico-chimiques présentés dans les chapitres 3 et 4.

Enfin, les conclusions générales rassemblent les principaux résultats mis en avant dans ce travail de doctorat, permettant ainsi de proposer diverses recommandations et discuter des perspectives à y donner.

Chapitre 1 : État de l'art

I. Les particules atmosphériques

I.1. Classification des particules atmosphériques

Dans la chimie de l'environnement, un aérosol est théoriquement défini comme une particule fine solide ou liquide en suspension dans un gaz. L'usage commun parle plutôt de l'aérosol comme d'un composant particulaire seulement, excluant ainsi la phase gaz (Seinfeld and Pandis, 1998). Le terme matière particulière (ou en anglais, « particulate Matter : PM ») est également d'usage courant. Les aérosols atmosphériques possèdent des caractéristiques physiques et chimiques différentes qu'on peut distinguer en fonction de leur origine (naturelle ou anthropique) ou leur mode de formation (primaire, secondaires). Leur impact sur l'environnement et la santé dépend fortement de ces propriétés variées.

En fonction de leur mode de formation, on distingue les aérosols atmosphériques primaires des aérosols atmosphériques secondaires :

Les aérosols « primaires » sont les particules émises directement dans l'air, sous forme solide ou liquide. Elles sont généralement émises soit par un procédé de combustion (suies, cendres volcaniques), soit par un procédé mécanique qui aboutira à des particules généralement plus grossières, comme par exemple les particules issues de l'érosion des sols, les embruns marins ou la remise en suspension de la poussière des sols.

Les particules « secondaires », en revanche, sont formées directement dans l'atmosphère à partir de gaz atmosphériques précurseurs. Les principaux précurseurs gazeux sont les oxydes d'azote NO_x , les oxydes de soufre (SO_x), l'ammoniac NH_3 , les composés organiques volatils (COV) et leurs produits d'oxydation. Ces particules secondaires sont plus précisément, soit de nouvelles particules issues de la transformation d'une phase gazeuse en une phase condensée (liquide ou solide), soit des particules primaires qui ont évolué dans l'atmosphère par réactions chimiques avec les polluants gazeux, réactions dépendant entre autres de la chaleur, du rayonnement solaire et de l'humidité.

I.2. Formation et évolution physico-chimique des particules

I.2.1. Processus mis en jeu

Les conversions gaz/particules jouent un rôle prépondérant dans l'évolution de la taille et la composition chimique des particules. La Figure 1, inspirée de (Whitby et al. 1976), schématise les modes de formation et d'évolution des aérosols.

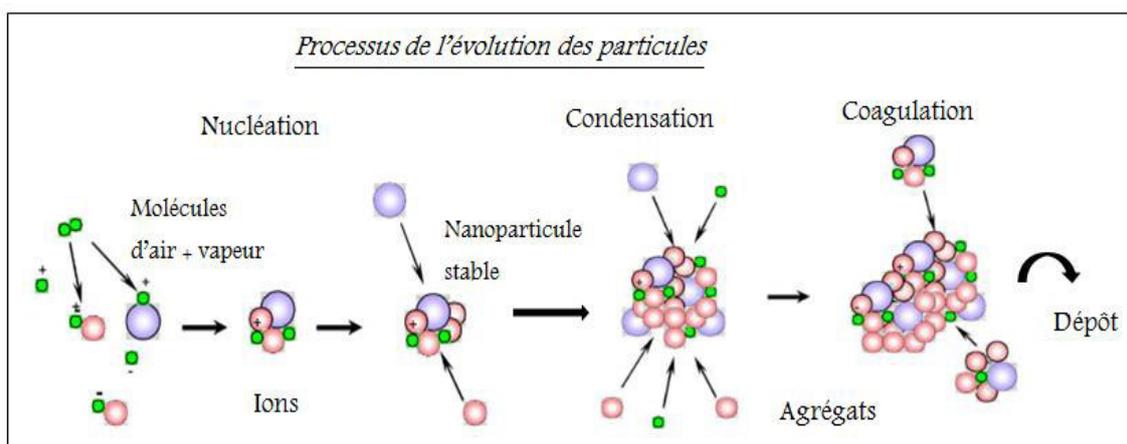


Figure 1 : Processus de l'évolution des particules atmosphériques : Nucléation, condensation, coagulation et dépôt.

I.2.1.1. Processus de nucléation

Lorsque la pression de vapeur partielle des espèces gazeuses est supérieure à la pression de vapeur saturante, le processus de nucléation peut se produire. Ce processus permet de former des noyaux qui sont soit constitués uniquement des molécules du mélange vapeur (nucléation homogène), ou bien à partir d'un support étranger solide ou ionique (nucléation hétérogène). La nucléation homogène se produit généralement lorsque la concentration en précurseurs gazeux est très supérieure à la concentration en particules (Wilemski, 1984).

La nucléation donne naissance à ce qu'on appelle « des embryons » (ou amas) qui ont une durée de vie très courte, mais certains d'entre eux parviennent à atteindre une taille critique et deviennent énergétiquement stables pour pouvoir continuer leur processus d'évolution (Figure 1). La taille et la composition chimique des embryons stables restent mal connues aujourd'hui, en particulier à cause des limites instrumentales qui ne permettent pas l'analyse directe de ces embryons. Les mesures indirectes ainsi que les calculs théoriques suggèrent que l'embryon stable a un diamètre de l'ordre de 1,5 nm (Kulmala et al., 2013, 2007), et qu'il est constitué de quelques molécules maintenues ensemble par des interactions de van der Waals.

Les évènements de nucléation sont les sources majeures des particules ultrafines dans les milieux urbains (Brines et al., 2015). Ces particules fraîchement formées peuvent ensuite grossir par condensation et interagir entre elles par collision et coagulation, évoluant ainsi en dimension (Madelaine, 1975).

1.2.1.2. Processus de croissance des particules

La croissance par condensation est le mécanisme principal responsable de l'évolution des embryons fraîchement formés, bien que les espèces de la phase aérosol peuvent également s'évaporer (évaporation). Ce transfert de masse entre la phase gazeuse et la phase particulaire dépend du gradient de concentration des espèces gazeuses à l'interface gaz-particule.

La perte des embryons peut également avoir lieu par coagulation lorsque les embryons entrent en contact avec des particules préexistantes (Figure 1). Selon la taille des embryons, la coagulation peut être le résultat de la gravitation, de la turbulence et du cisaillement, ou bien encore, plus efficacement, du mouvement Brownien (Seinfeld et Pandis 1998). La coagulation est un phénomène important lorsque le nombre de particules est élevé, et elle affecte principalement les particules préexistantes de diamètre inférieur à 50 nm.

1.2.1.3. Dépôt sec ou humide

Après émission, le mouvement des masses d'air à différentes échelles spatiales et temporelles (vent, turbulence...) engendre le déplacement des particules d'aérosol ainsi que leur dilution (verticale et horizontale). On distingue alors deux voies d'élimination de ces particules de l'atmosphère : le dépôt sec et le dépôt humide. Dans le cas du dépôt sec, les particules heurtent une surface à laquelle elles restent attachées (sol, mur, végétation...). Cela se fait majoritairement par impaction et diffusion brownienne pour les particules de petite taille (mode nucléation) et par sédimentation gravitationnelle pour les particules d'un diamètre supérieur au micromètre (mode grossier). Le dépôt humide consiste en l'élimination des particules par intégration dans les gouttes d'eau lors des précipitations (pluie, neige, brouillard...). Cette dernière voie de dépôt est prépondérante pour les particules allant de 0,1 μm à 1 μm (mode accumulation).

1.2.2. Distribution granulométrique résultante

La taille d'une particule est l'un des paramètres essentiels, déterminant entre autre sa durée de vie dans l'atmosphère, pouvant aller de quelques heures à plusieurs semaines. Une particule peut être caractérisée par son diamètre aérodynamique lorsqu'elle est sphérique, ou son diamètre

équivalent et son facteur de forme dans le cas de particules non sphériques. La caractérisation modale des aérosols intègre trois modes principaux (Whitby 1978) (Figure 2):

- Un mode ultrafin qui englobe le mode de nucléation (dont le diamètre médian varie entre 0.001 et 0.01 μm) et le mode d'Aitken (dont le diamètre médian varie entre 0.01 et 0.1 μm). Ces particules proviennent essentiellement des processus de nucléation et de condensation. Elles représentent la majorité de particules en nombre dans l'atmosphère. Cependant, leur diamètre étant très faible, elles ne constituent qu'une faible portion de la masse totale des aérosols dans l'atmosphère.

- Un mode d'accumulation dont le diamètre des particules varie entre 0.1 et 1 μm . Ces particules fines proviennent majoritairement du processus de coagulation des particules du mode ultrafin, ainsi que de la condensation de gaz sur des particules préexistantes. Ces particules représentent une partie significative de la distribution massique totale dans l'atmosphère.

- Un mode grossier dont le diamètre des particules est supérieur à 1 μm ou 2,5 μm dans la plupart des études. Ces particules présentant un diamètre élevé, la masse résultante est également importante. Par contre leur concentration en nombre est faible.

Dans la chimie de l'atmosphère, on définit par ailleurs les PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ et PM_1 comme étant les particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 10, à 2.5 et 1 μm , respectivement. Leurs concentrations caractérisent généralement la qualité de l'air que l'on respire, notamment les concentrations massiques le plus souvent exprimées en microgrammes par mètre cube d'air ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

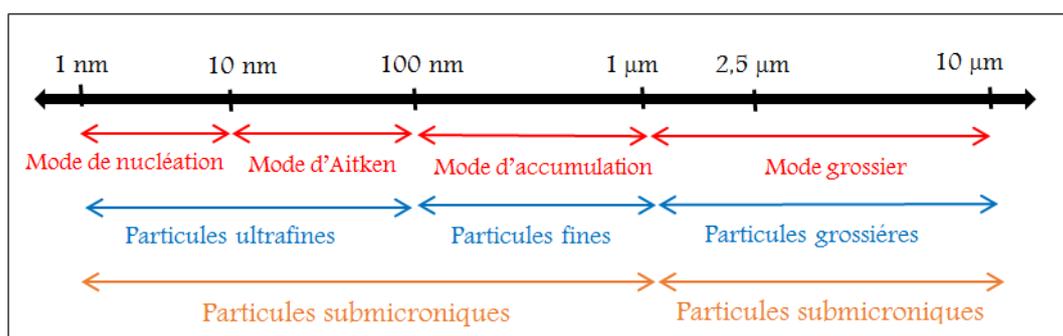


Figure 2 : Classification des particules selon la taille et les modes usuels

I.3. Sources et composition chimique

Les sources d'aérosols atmosphériques sont aussi nombreuses que variées, qu'elles soient naturelles ou anthropiques (Calvo et al., 2013).

I.3.1. Les particules d'origine naturelle

Mis à part les particules désertiques, une grande majorité des particules atmosphériques naturelles en Europe sont soit des aérosols terrigènes, soit des aérosols marins.

Les aérosols désertiques sont composés d'un mélange de minéraux parmi lesquels on trouve principalement les quartz et les argiles, ainsi que de minéraux riches en calcium (calcite, dolomite, gypse) (Formenti et al., 2011). Les oxydes de fer représentent 1 à 3% de la masse totale des poussières désertiques (Klaver et al., 2011), se trouvant parfois sous la forme d'agrégats d'oxydes de fer et d'argile (Lafon et al., 2006). Les principaux éléments constitutifs des particules désertiques sont le silicium (Si), l'aluminium (Al), le fer (Fe), le calcium (Ca), et en moindre mesure le potassium (K) et le titane (Ti).

Les sols de la croûte terrestre sont à l'origine des poussières terrigènes, autres que désertiques, notamment les sols agricoles qui sont régulièrement labourés et dévégétalisés. La composition chimique des aérosols terrigènes est alors directement liée à celle des surfaces. Ces dernières sont très variables, souvent riches en quartz (SiO_2), argiles (phyllosilicates) et feldspaths (tectosilicates). Ces particules contiennent donc généralement du silicium (Si), de l'aluminium (Al), du potassium (K), du sodium (Na) et du calcium (Ca). Aussi, les aérosols terrigènes sont riches en minéraux ; des aluminosilicates (contenant Al et Si), des oxydes (de fer ; sous sa forme hématite Fe_2O_3 , et de titane TiO_2) et on peut aussi trouver, ce qu'on appelle des évaporites; ce sont les carbonates (calcite CaCO_3 , dolomite MgCO_3) et les sulfates (gypse: CaSO_4 , ...).

Les aérosols marins sont générés sous l'action des vents à la surface des océans, notamment lorsque la vitesse du vent excède 7 à 11 m.s^{-1} (Andreas et al., 1995). Ces particules sont riches en chlorure de sodium (NaCl), ainsi qu'en d'autres ions présents naturellement dans l'eau de mer (comme sulfate, potassium, calcium, magnésium, ...) (Piazzola et al., 2012) et en composés organiques (Middlebrook et al., 1998). Ces aérosols sont prédominants en masse dans le mode grossier supermicronique (Cavalli et al., 2004).

I.3.2. Les particules d'origine anthropique

Les activités les plus émettrices des particules d'origine anthropique sont la combustion fossile et le chauffage résidentiel, l'industrie, l'agriculture et le transport.

La majorité des aérosols anthropiques provient de la combustion des combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel et charbon) et de la biomasse. Ils sont riches en carbone et contiennent du soufre en plus ou moins grande quantité. Le SO_2 qui est émis lors de la combustion est en effet

Chapitre 1 : État de l'art

oxydé dans l'atmosphère pour former des sulfates. Les particules de suies sont émises dans l'atmosphère lors de combustions incomplètes. Le chauffage résidentiel, notamment au bois, représente aussi une source importante d'émissions de particules fines carbonées.

Le secteur de l'industrie (production d'acide sulfurique, production de pâte à papier, raffinage du pétrole, etc.) est également à l'origine d'une grande partie des émissions de dioxyde de soufre et des COV qui conduiront à la formation de particules soufrées et/ou organiques. À cela s'ajoutent des polluants métalliques tels que le chrome, nickel, mercure, cadmium ou l'arsenic, spécifiques à certaines activités industrielles.

Quant au secteur agricole (stockage d'effluents, d'élevage et épandage de fertilisants organiques et minéraux), il est à l'origine de la quasi-totalité des émissions d'ammoniac NH_3 conduisant à la formation de particules fines secondaires de nitrate d'ammonium. Il est aussi responsable d'émissions primaires de grosses particules terrigènes lors des labours.

Les émissions d'aérosols liées au transport concernent les transports routier, ferroviaire, aérien, maritime et fluvial. Le transport ferroviaire émet essentiellement des particules inorganiques contenant certains métaux lourds (provenant de l'usure des freins, roues, rails, caténaires), la majorité des trains étant à traction électrique. Les émissions des transports aérien, maritime et fluvial ne représentent pas une contribution importante à l'échelle régionale en France, mais peuvent constituer des sources d'émissions de particules localement significatives. Les sources liées au trafic routier ont été reconnues comme un important contributeur de particules (Pant and Harrison, 2013), en particulier dans les zones urbaines et péri-urbaines.

On distingue deux types d'émissions liées au transport routier :

- Les particules émises à l'échappement, qui proviennent de la combustion incomplète du carburant en raison de zones froides dans la chambre de combustion. Ces particules primaires de forme sphérique ont un diamètre de 10 à 30 nm (Lapuerta et al., 2007; Lu et al., 2012a), et s'agglomèrent rapidement pour former des agrégats de suies (Lapuerta et al., 2007; Leidenberger et al., 2012). Le carbone élémentaire (les suies) et le carbone organique (OC) constituent les éléments prédominants des émissions à l'échappement (Cheung et al., 2009; Lu et al., 2012c). La présence de Ca, Zn et Al a été observée dans leur composition, provenant du carburant, des lubrifiants ou encore de la poussière du moteur (Mühlbauer et al., 2016). Le moteur diesel génère moins de CO_2 au kilomètre que le moteur à essence, mais il émet en revanche des particules fines. Néanmoins, des améliorations technologiques ont récemment

entraîné une réduction significative de ces émissions particulaires à l'échappement (van der Gon et al., 2013; Amato et al., 2014; Mohankumar and Senthilkumar, 2017).

- Les particules émises hors échappement, qui proviennent essentiellement de l'usure des freins et des pneus, de l'abrasion de la route ou de la remise en suspension des poussières déposées sur la chaussée. Leur contribution à la matière particulaire atmosphérique est de plus en plus élevée, représentant une fraction au moins égale à celle des émissions à l'échappement (Padoan and Amato, 2018), voire supérieure (Harrison et al., 2012; Lawrence et al., 2013). Ces particules hors échappement ont des tailles, des formes et des compositions chimiques variables selon leur origine (remise en suspension, usure des freins, des pneus ou de la route...), les conditions de conduite (volume du trafic routier, variation de la vitesse, l'état de la route...) ou encore les caractéristiques de la source d'émissions (type de freins, de pneus et de la chaussée...) (Amato, 2018).

II. Contextes de l'étude des particules émises par le trafic routier

II.1. Contexte sanitaire

Le transport routier est une source importante de particules fines (Rönkkö et al., 2017), qui peuvent pénétrer profondément dans les poumons (Figure 3), causant des maladies cardiovasculaires et respiratoires, des inflammations au niveau du système nerveux et une mortalité prématurée (Bai et al., 2019; Brunekreef et al., 2009). Cette mortalité prématurée a par exemple été évaluée à plusieurs milliers de morts par an en Angleterre (Yim and Barrett, 2012). Ce risque est accentué pour les individus habitant ou travaillant à proximité de grands axes routiers (Paoli et al., 2013; Salam et al., 2008). Parmi ces émissions, l'exposition aux nanoparticules émises à l'échappement peut causer des problèmes de stress oxydatif (stress oxydatif), neuro-inflammation, anxiété et dépression (Ehsanifar et al., 2019) et peut avoir un effet sur le système immunitaire (Siegel et al., 2004), et déclencher des problèmes liés à l'inflammation pulmonaire, la fonction vasculaire et l'activité cérébrale (Hesterberg et al., 2010). Par ailleurs, l'effet néfaste sur la santé de l'exposition aux particules émises hors échappement n'est également plus à démontrer (Stafoggia and Faustini, 2018).

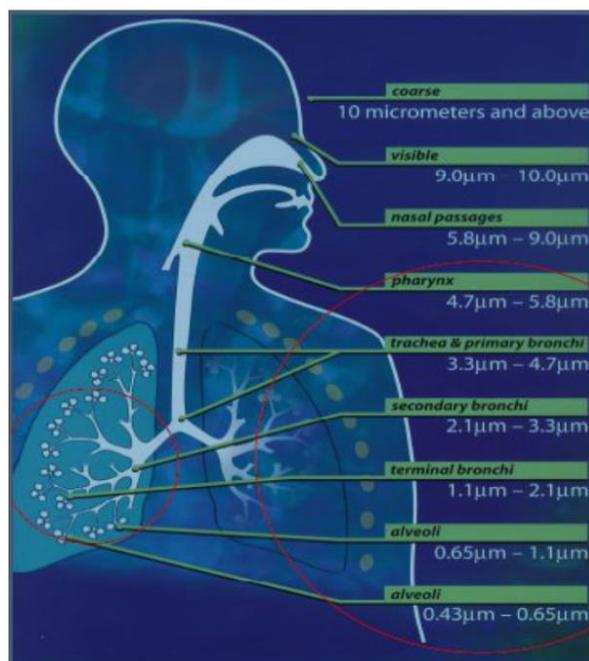


Figure 3 : Pénétration des particules dans le système respiratoire humain. Source: (Poepping et al., 2010)

Les études sur l'impact toxicologique des particules liées au trafic routier montrent que la contribution des particules d'usure des freins est loin d'être négligeable (Selley et al., 2020). Ces études utilisent généralement des particules d'usure des freins fraîchement émises générées soit en laboratoire (Garg et al., 2000; Sanders et al., 2003; Gasser et al., 2009; Perrenoud et al., 2010), soit sur route (Adachi and Tainosho, 2004; Sternbeck et al., 2002). Ces particules fraîchement émises ont notamment un potentiel de stress oxydatif plus important que celui de particules d'usure des freins âgées (Zhao et al., 2015). Le contenu métallique des particules d'usure des freins, et plus particulièrement le Fe, le Cu et le Mn, endommagent les cellules, probablement par un mécanisme impliquant un stress oxydatif (Gasser et al., 2009), alors que leur contenu en carbone augmente les réponses pro-inflammatoires dans les cellules pulmonaires (Barosova et al., 2018; Mazzarella et al., 2007). Parmi les métaux émis par l'usure des freins, les particules d'oxydes de fer sont toxiques pour le cerveau et peuvent être responsables de la maladie d'Alzheimer (Maher, 2019; Plascencia-Villa et al., 2016). Le cuivre et l'antimoine présents dans les particules fines peuvent également être toxiques (Hejazy et al., 2018) et présenter un risque de cancer (Uexküll et al., 2005a).

Par ailleurs, plusieurs études ont montré que les émissions qui proviennent des pneus peuvent également avoir un effet sur la santé humaine, étant donné que ses constituants peuvent être toxiques (Yamashita and Yamanaka, 2013). Le silicium (Si), élément abondant dans la composition des particules de pneus, peut induire une inflammation pulmonaire grave et une

toxicité cardiovasculaire (Cho et al. 2007; Du et al. 2013). Cet effet est lié non seulement à la composition chimique mais aussi à la taille micrométrique de ces particules (Halle et al., 2020b). Ainsi, les particules issues des pneus peuvent avoir un effet toxique sur les cellules pulmonaires (Gualtieri et al. 2005; Maurizio Gualtieri et al. 2008; Mantecca et al. 2009), et une réponse inflammatoire dans les macrophages, cellules sanguines appartenant aux globules blancs (Poma et al., 2019). Kreider et al. (2012) ont mené une étude de 28 jours sur l'inhalation des particules émises par le contact pneu-chaussée chez des rats. Aucun effet n'a été observé pour une exposition à une valeur de concentration en particules inférieure à $112 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Une étude ultérieure de Kreider, Unice, et Panko (2019) a révisé cette valeur, désormais égale à $55 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ainsi, une toxicité aiguë et à long terme peut être causée par les particules des pneus (Khan, Halle, et Palmqvist 2019). La poussière de la route, peut avoir également des effets nocifs sur la santé, en particulier sur le système respiratoire (Khan et Strand 2018).

II.2. Contexte réglementaire et technologique

En 2017, l'exposition à des concentrations de $\text{PM}_{2,5}$ excédant les valeurs préconisées par l'OMS a concerné 77% de la population urbaine européenne. Le rapport sur la qualité de l'air en Europe publié par l'Agence Européenne de l'Environnement (AEE, 2019) montre que de nombreuses concentrations moyennes annuelles en particules continuent à excéder les valeurs limites européennes (en France, $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$, respectivement). À ce titre, la Commission européenne a engagé une procédure contentieuse à l'encontre de la France, bien qu'en 2018, la France émet près de deux fois moins de particules qu'en 2000 : Plus précisément, les émissions en PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$ ont diminué respectivement de 44 % et 53 %. Cette tendance s'explique par les progrès réalisés dans tous les secteurs d'activité, notamment le secteur routier.

La Norme Euro a été mise en place par l'Union européenne en 1988 pour les véhicules routiers, afin de limiter leurs émissions de polluants. Elle est revue régulièrement et fixe des contraintes de plus en plus fortes pour les constructeurs, qui sont dans l'obligation de mettre sur le marché des véhicules moins polluants. En France, depuis 2014, tous les véhicules neufs doivent désormais être conformes à la norme Euro 6, en application du règlement n° 595/2009 du Parlement européen et du Conseil du 18 juin 2009. Cette norme antipollution a notamment entraîné une réduction de 66% des émissions de particules par rapport à la norme Euro 5. En parallèle, depuis 2016, l'état a mis en place un dispositif de certificat qualité de l'air "Crit'Air", permettant de classer tous les véhicules en circulation en fonction du niveau d'émission de

polluants, de l'âge du véhicule, et de sa motorisation. Ce certificat est ainsi obligatoire pour circuler dans les zones à faibles émissions instaurées par les collectivités ou pour circuler lorsque le préfet instaure une circulation différenciée lors des épisodes de pollution.

La problématique de la réduction des émissions à l'échappement a été propulsée sur le devant de la scène internationale et notamment européenne depuis une vingtaine d'années. Jusqu'à présent, les solutions proposées consistaient à installer des filtres à particules (FAP) dans les conduits d'échappement, très efficaces pour la réduction du nombre et de la masse de particules émises (Bishop et al., 2015; Preble et al., 2015), ainsi que de limiter l'accès des véhicules les plus polluants dans les grandes villes. En France, depuis le 1er janvier 2011, le FAP est devenu obligatoire sur les moteurs Diesel neufs. Avec la réglementation Euro 6, il se généralise également sur les véhicules essence qui sont devenus fortement émetteurs de particules fines depuis l'introduction des systèmes d'injection directe de carburant.

Le changement graduel des normes européennes d'émission oblige toutefois les constructeurs à doter les véhicules diesels de dispositifs additionnels comme la réduction catalytique sélective (ou en anglais SCR : Selective Catalytic Reduction) afin de respecter les dites normes. Plusieurs études ont montré que la combinaison FAP/SCR est efficace et est responsable d'une réduction importante des émissions à l'échappement (Czerwinski et al., 2015, 2011; Hosoya et al., 2007). En revanche, pour l'heure, aucune législation n'existe encore sur les émissions hors échappement et devant les réglementations strictes existantes pour les émissions à l'échappement, la contribution des particules émises hors échappement devient de plus en plus importante. La norme d'émissions Euro 7, encore en cours de discussion et applicable à l'horizon 2025, devrait fixer une limite réglementaire pour ces particules émises hors échappement et exigerait une évolution des véhicules. Il existe jusqu'à présent très peu de technologies de réduction concernant les émissions de particules hors échappement et des progrès devront être réalisés en ce domaine. La société de technologie Tallano (www.tallano.fr) a développé récemment un système d'étrier de frein qui aspire les particules émises lors de son usure. Celles-ci sont alors stockées dans un filtre qui est remplacé en même temps que les plaquettes de freins. Cette technologie, nommé "Tamic" pour "Turbine Aspirante pour particules", devrait être sur le marché d'ici fin 2020/début 2021. Toutefois, ce type de solution ne permet pas de réduire les émissions liées au contact pneu-chaussée. Récemment, des nouvelles plaquettes de freins sans cuivre ont été développées, par Delphi et Ferodo, comme une alternative plus performante en terme de friction. Néanmoins, ces plaquettes semblent être plus polluantes (Lyu et al., 2020).

II.3. Contexte scientifique

Les émissions liées au trafic routier ont été largement étudiées depuis de nombreuses années. Les expérimentations pour mesurer, quantifier et caractériser ces émissions ont été effectuées dans des milieux d'études variés : au laboratoire, sur des pistes d'essais ou au bord de la route. Les mesures au laboratoire, sur des bancs à rouleau(x) dynamométriques dans des conditions d'essai contrôlées, permettent généralement de déterminer les émissions à l'échappement (Fontaras et al., 2017), et plus rarement les émissions hors échappement (Mathissen et al., 2019). En pratique, des cycles de conduites ont été développés afin d'étudier les émissions véhiculaires. Il s'agit d'une simulation de conduite conçue pour imiter de façon reproductible les conditions rencontrées sur les routes (accélérations, freinages, arrêts...etc.). Les cycles les plus utilisés en Europe sont les cycles NEDC (*New European Driving Cycle 1973-2018*) et les cycles Artemis développés à l'Université Gustave Eiffel (André, 2004). Depuis septembre 2017, la procédure WLTP (*Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedure*) a remplacé le NEDC. Elle correspond à une série de tests qui sert non seulement à calculer la consommation et les rejets d'un véhicule, mais aussi à autoriser son arrivée sur le marché. Ces expérimentations sur banc dynamométrique présentent l'avantage de pouvoir rendre compte de l'influence des caractéristiques du véhicule et/ou de la conduite sur les émissions, mais en raison de leur coût élevé, elles portent souvent sur un nombre limité de véhicules qui ne peut être représentatif de grandes variations du type de moteur, des plaquettes des freins et de pneus, considérant notamment leur âge et l'historique de leur entretien. Pourtant, tous ces paramètres influencent fortement les émissions véhiculaires en conditions réelles et les émissions véhiculaires mesurées en utilisant les cycles de conduites sont généralement sous-estimées comparées aux émissions mesurées dans des conditions réelles (Fontaras et al., 2017; Keskinen and Rönkkö, 2010; M. Lyu et al., 2020; Samuel et al., 2002). Ainsi, pour s'approcher des conditions réelles et pouvoir simuler d'autres paramètres, des mesures embarquées, sur piste d'essais ou en route, en utilisant un véhicule instrumenté, sont également réalisées dans le but de quantifier les émissions véhiculaires (Gallus et al., 2016; Kwak et al., 2014, 2013; Pelkmans and Debal, 2006). Ces tests permettent de conserver un comportement de conduite réaliste, étant effectués dans des conditions proches des conditions réelles, et permettent aussi d'étudier l'effet de certains paramètres sur les émissions véhiculaires comme la vitesse de véhicule, le type de freins et pneus, le type de la surface de la chaussée... En revanche, les tests au laboratoire et les mesures embarquées sur piste d'essais ne peuvent pas simuler avec précision l'effet de l'intensité du trafic (Amato et al., 2013), l'effet des conditions météorologiques (Zhang et al.,

2017), l'effet de la dilution sur l'équilibre des particules atmosphériques de la route (Rönkkö et al., 2006; Vouitsis et al., 2008) ou les effets possibles du vieillissement rapide (Platt et al., 2017). Pour toutes ces raisons, des estimations complémentaires plus réalistes des émissions liées au trafic sont généralement déterminées à partir de mesures en bord de route (site ouvert) ou en milieu plus confiné dans les tunnels, dans des environnements très variés tels que les autoroutes ou encore en milieu urbain (Bukowiecki et al., 2010; Phuleria et al., 2007; Pant and Harrison, 2013).

Concernant l'instrumentation mise en œuvre pour les mesures des émissions de particules liées au trafic routier, les instruments les plus utilisés permettant de déterminer, en temps réel, les concentrations des particules ou leurs distributions granulométriques sont : les spectromètres SMPS (Scanning Mobility Particle Spectrometer) et FMPS (Fast Mobility Particle Spectrometer), l'impacteur ELPI (Electrical Low Pressure Impactor), les compteurs optiques de particules OPC (Optical Particle Counter) et CPC (Condensation Particle Counter), les analyseurs TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) et PEMS (Portable Emission Measurement System) et le photomètre DustTruck (Amaral et al., 2015; Giechaskiel et al., 2014, 2011; Kinsey et al., 2006; Maricq et al., 2006). En effet, la taille des particules peut varier de quelques nanomètres à quelques micromètres, ce qui rend le choix des instruments utilisés difficile et critiquable. L'analyse chimique des particules prélevées est généralement effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB) ou à transmission (TEM) couplée à la Spectrométrie d'Emission X (EDX) (Park et al., 2004). Plusieurs études ont montré l'efficacité de ces techniques pour l'analyse individuelle des particules atmosphériques (Hodoroaba et al., 2014; Newbury and Ritchie, 2013), malgré le temps demandé (plusieurs heures) pour analyser un nombre de particules statistiquement suffisant (Giechaskiel et al., 2014). Des techniques d'analyses globales sont également utilisées pour l'identification des traceurs chimiques au sein des émissions véhiculaires, comme par exemple l'analyse des ions par chromatographie ionique et des métaux traces par spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif ICP-MS, spectrométrie d'absorption atomique SAA... (Smichowski and Gómez, 2015).

III. Caractéristiques physico-chimiques des particules émises hors échappement

Nous nous sommes focalisés dans cette étude sur les particules qui proviennent de l'usure des freins d'une part, et sur celles qui proviennent du contact pneu-chaussée (i.e. l'usure des pneus,

l'abrasion de la surface de la route et la remise en suspension de la poussière déposée sur la chaussée) d'autre part, ces deux catégories représentant la majorité des particules émises hors échappement (Amato, 2018).

III.1. Les particules émises par l'usure des freins

III.1.1. Les freins : classification et composition

Le principe de conception du système de freinage peut varier, amenant à classer les freins en deux groupes : les freins à disques et les freins à tambours (Day, 2014). Les freins à disques (Figure 4), les plus utilisés, sont formés d'un disque rotatif en acier et des plaquettes ayant des matériaux de garnitures variés. Les particules émises sont produites lors d'un contact entre les plaquettes et le disque de freins.

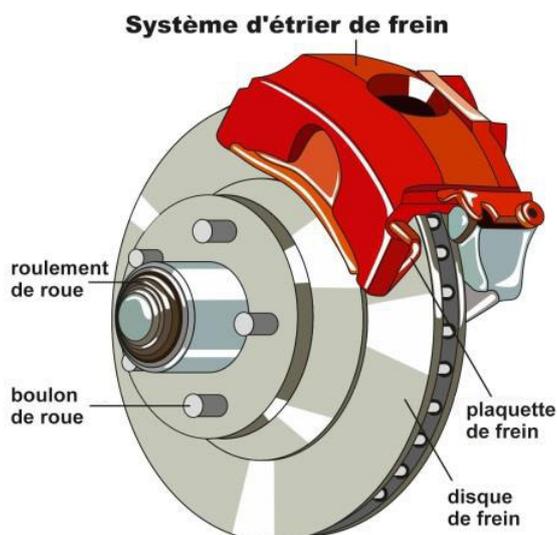


Figure 4 : Structure du frein à disque

Le disque de freins est généralement constitué du matériau en fonte grise (un alliage de fer et du carbone sous forme de lamelles de graphite). Les plaquettes des freins doivent satisfaire à des propriétés mécaniques et thermiques adéquates pour la friction dans de nombreuses conditions. Elles sont classées, selon les matériaux constructifs de leur garniture, en 3 grandes familles : semi-métalliques (SM), faible teneur en métal (LM), organique et céramiques (NAO). Les matériaux constructifs de ces plaquettes ainsi que leurs caractéristiques sont présentés dans le *Tableau 1*.

Type	Matériaux principaux	Caractéristiques
SM	métaux (au moins 65%) et un mélange de graphite et de matériaux inorganiques	Une bonne capacité à évacuer la chaleur Une dureté élevée de freinage qui peut provoquer une usure prématurée du disque de frein.
LM	matériaux organiques associés à du métal (pas plus de 30%)	Une bonne conductivité de la chaleur et un freinage efficace Plus chères que les plaquettes semi métalliques
NAO	fibres de céramique, caoutchouc de synthèse et métaux non ferreux	Un coefficient de frottement constant / Moins abrasive Le meilleur choix pour une conduite sportive. Plus onéreuses que les autres types de plaquettes de frein.

Tableau 1 : Les différents types des plaquettes des freins, leur composition et caractéristiques

Les matériaux de friction contiennent 4 classes : les fibres de renforcement (des fibres métalliques comme l'acier, Fe, Cu, Al, des fibres céramiques et minérales comme le silicate de zirconium $ZrSiO_4$ ou des fibres polymères comme le kevlar), des modificateurs de friction (lubrificateurs solides comme le graphite pour diminuer le niveau de friction (Cho et al., 2008), ou des lubrificateurs abrasifs comme l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 et le carbure de silicium SiC qui augmentent le niveau de friction), les remplisseurs (les plus fréquemment utilisés sont le baryte $BaSO_4$ et le carbonate de calcium $CaCO_3$) et les liants (le plus fréquemment utilisé est la résine phénolique (Eriksson et al., 2002; Kim et al., 2008)).

Certaines études ont montré que la distribution granulométrique ne varie pas avec le type de plaquettes des freins utilisées (Wahlström et al., 2010a) (les deux types LM et NAO ont été testées), alors que d'autres ont observé que les plaquettes LM génèrent deux à trois fois plus de particules que les plaquettes NAO (Sanders et al., 2003; Wahlström et al., 2010a). Peu d'études ont porté sur les plaquettes semi-métalliques (Kukutschová et al., 2009), bien qu'elles soient parmi les plus répandues en Europe (MSR, 2019).

III.1.2. Formation et évolution des particules d'usure des freins

Le processus d'usure, qui a eu lieu lors du contact entre les plaquettes et le disque des freins, est responsable d'émissions importantes de particules. Les conditions de freinage i.e. la vitesse initiale et la force de freinage, influent sur ce processus, et par conséquent sur la formation et l'évolution des particules émises (Mosleh et al., 2004; Namgung et al., 2016; Nosko and Olofsson, 2017a).

Le freinage est considéré comme un processus de conversion de l'énergie cinétique en énergie thermique. Par conséquent, les particules sont générées non seulement par l'abrasion

mécanique, mais aussi par la volatilisation des matériaux de la garniture de freins à haute température. Une émission importante de nanoparticules primaires est alors due à la dégradation thermique des liants organiques et des matériaux de la garniture des freins, lorsque la température atteint des valeurs élevées (Alemani et al., 2016; Namgung et al., 2016; Nosko and Olofsson, 2017a). Les particules submicroniques émises lors des freinages sont en partie des particules secondaires formées par des processus d'évaporation/condensation, puis s'en suivent des phénomènes d'agrégation de particules, notamment avec les particules primaires (Kukutschová et al., 2011; Namgung et al., 2016; Zhao et al., 2015). Les particules micrométriques sont essentiellement des particules primaires dues à l'abrasion mécanique des matériaux du disque et des plaquettes des freins (Wahlström et al., 2010a).

III.1.3. Méthodologies de mesures des émissions

Les particules émises par les freins sont le plus souvent mesurées en laboratoire à l'aide d'un tribomètre, d'un banc d'essais des freins, d'un banc à rouleaux ou encore sur route.

Le tribomètre « pin-on-disc », généralement utilisé dans les études tribologiques (Salguero et al., 2018), a été aussi utilisé pour mesurer les particules émises par les freins. Cette méthode a permis non seulement d'étudier les distributions granulométriques et la composition chimique de ces particules (Mosleh et al., 2004; Wahlström et al., 2010b), mais aussi d'étudier l'effet de la température du disque sur leurs caractéristiques (Alemani et al., 2016; Nosko and Olofsson, 2017a). Les auteurs ont admis que les conditions d'essais sont différentes des conditions réelles, notamment en ce qui concerne la taille de l'échantillon des plaquettes testées, la vitesse de glissement et la décélération adoptées, le taux de génération de particules et le débit d'air. Ces différences entraînent une diminution de l'énergie générée pour chauffer les matériaux testés, ce qui peut également influencer les caractéristiques des particules d'usure. Ainsi, il est évident que ce type d'étude ne peut pas générer des conditions de vibrations et des températures typiquement observées dans les conditions réelles.

Le banc d'essais des freins, permet de mesurer les particules émises par les freins, avec des plaquettes, maintenues à leur taille réelle, en essayant de simuler des conditions proches de celles des conduites réelles. Ces essais peuvent utiliser un système ouvert (Iijima et al., 2007; Sanders et al., 2003) ou fermé (Garg et al., 2000; Kukutschová et al., 2011; Wahlström et al., 2010a) afin de tester différents types de plaquettes des freins et simuler différentes intensités de décélération. Les particules sont générées au cours des décélérations. Néanmoins, une quantité de particules importante peut être remise en suspension lors des accélérations (Hagino et al.,

2015). Ces différents essais ont cependant lieu dans des conditions très variables (dispositifs et conditions d'essais, types des plaquettes...etc.), ce qui rend difficile la comparaison des résultats obtenus (Amato, 2018). De plus, ces essais utilisent que les plaquettes et non pas tout le corps du véhicule.

Le banc à rouleau ou banc dynamométrique, permet de mesurer les particules émises par les freins, sous des conditions encore plus proches des conditions réelles que le banc d'essais des freins car les expérimentations sont réalisées en utilisant un véhicule entier et non uniquement un système de freinage. Ce dispositif, qui permet de simuler le roulage d'un véhicule dont les pneus sont fixés sur un rouleau, est à nos connaissances très peu utilisé dans l'étude des émissions hors échappement. Deux études coréennes (Kwak et al., 2013, 2014), du même laboratoire, estiment mesurer des particules des freins, à côté du système de freinage, mais cela intègre probablement des émissions provenant des autres sources (échappement, pneu, remise en suspension de la poussière autour du véhicule). Le banc à rouleaux du centre de recherche JRC (VELA2) d'Ispra a été également utilisé pour étudier les particules d'usure des freins, sous des conditions de conduites variées (Chasapidis et al., 2018; Mathissen et al., 2019). Le banc à rouleau de l'Université Gustave Eiffel à Bron, habituellement utilisé pour caractériser les émissions à l'échappement (Louis et al., 2016; Liu et al., 2017; Martinet et al., 2017), est adapté pour la première fois, dans le cadre de ce projet de doctorat, pour mesurer les particules des freins.

Les mesures en conditions réelles, pour identifier et caractériser les particules des freins, peuvent être des mesures embarquées (sur une piste d'essais ou dans des tunnels) ou des mesures fixes (en bord de route) des particules atmosphériques émises. Dans ce cas, il est difficile de distinguer les particules émises par l'usure des freins parmi les particules provenant d'autres sources. Pour cette raison, peu d'études ont utilisé ces conditions de mesures pour étudier uniquement les particules des freins (Sanderson et al., 2016), bien que certaines les ont utilisées par comparaison avec des résultats obtenus auparavant sur banc d'essais (Sanders et al., 2003). La localisation du point de mesures peut être aussi un paramètre déterminant ; les concentrations mesurées à côté des freins étant par exemple différentes de celles mesurées devant le véhicule (Wahlström and Olofsson, 2015) ou en bord de route.

III.1.4. Granulométrie des particules d'usure des freins

Les distributions granulométriques en nombre des particules émises par le système de freinage d'un véhicule léger sont très variables selon les études considérées. En effet, la concentration

des particules d'usure, mesurée sous des conditions contrôlées, a souvent été observée prépondérante à des diamètres inférieurs à 100 nm (Garg et al., 2000; Mathissen et al., 2011), ayant un pic qui s'intensifie avec la température des freins (Kukutschová et al., 2011; Alemani et al., 2016; Nosko and Olofsson, 2017a). D'autres études ont cependant identifié le mode d'accumulation ($100 < d < 1000$ nm) comme étant prépondérant, et ce pour différents types de plaquettes testées (Mosleh et al., 2004; Wahlström et al., 2010b, 2010a; Chasapidis et al., 2018). Sous des conditions différentes, un mode grossier centré sur un diamètre d'environ 1 μ m peut aussi être observé (Iijima et al., 2007; Sanders et al., 2003).

Concernant la distribution granulométrique en masse des particules émises par le système de freinage d'un véhicule léger, mesurée sous des conditions contrôlées, les études s'accordent sur une distribution unimodale avec un pic qui est généralement centré entre 2 et 6 μ m, en fonction du type de plaquettes testées et des conditions de tests. Ce pic peut par exemple se situer à des diamètres entre 3-6 μ m avec des plaquettes de type NAO (Iijima et al., 2007), ou entre 2-4 μ m pour le type LM (Kukutschová et al., 2011). Cependant, (Sanders et al., 2003) ont trouvé une distribution unimodale centrée sur un diamètre égal à 5-6 μ m quel que soit le type des plaquettes testées (SM, LM ou NAO). Ainsi, l'origine de la variabilité du diamètre sur lequel la distribution massique unimodale des particules émises par les freins est centrée reste incertaine. Des mesures en bord de route intégrant un large panel de véhicules montrent une distribution granulométrique en masse des particules d'usure des freins unimodale centrée sur 2-3 μ m (Harrison et al., 2012).

III.1.5. Composition chimique des particules d'usure des freins

Malgré la grande variation de la composition chimique des matériaux de la garniture des freins, plusieurs études ont identifié le fer Fe, le cuivre Cu, le baryum Ba et l'antimoine Sb comme étant des traceurs communs de particules d'usure des freins (Gietl et al., 2010; Grigoratos and Martini, 2015; Hagino et al., 2016; Sanders et al., 2003; Wahlström et al., 2010a). Si la teneur en Fe dans ces particules peut atteindre jusqu'à 60 % en masse selon le type des plaquettes utilisées (Chan and Stachowiak, 2004; Kukutschová et al., 2011; Verma et al., 2016), Cu, Ba et Sb sont présents à l'état de trace. Cependant, l'usure des freins représente 50 à 75 % des émissions européennes de Cu (Denier van der Gon et al., 2007) et 64 % des émissions françaises (CITEPA, 2018). Bien qu'il y a très peu d'informations dans la littérature concernant la présence de composés organiques (Peikertova and Filip, 2015), Grigoratos and Martini, (2015) ont indiqué que le carbone organique est présent à des concentrations très élevées par rapport au

carbone élémentaire. Les fractions fines et grossières peuvent avoir une composition chimique similaire (Sanders et al., 2003), mais parfois variée selon la source émettrice (usure des plaquettes ou du disque) (Mosleh et al., 2004; Wahlström et al., 2010a).

III.2. Les particules émises par le contact pneu-chaussée

III.2.1. Les pneus : classification et composition

Un pneu est traditionnellement divisé en trois parties : une zone « basse » qui permet l'accroche du pneu à la jante par deux anneaux métalliques appelés tringles, une zone « flanc » partie latérale du pneu constituée de gomme souple qui assure la protection et une zone « sommet » principalement constituée de la bande de roulement qui est en contact avec le sol (Figure 5). Les particules hors échappement émises par les pneus proviennent principalement de la bande de roulement.



N°	Nom	Rôle principal
1	La bande de roulement	Assurer l'adhérence
2	Les nappes ceintures	Garantir la bonne résistance
3	La carcasse	Garantir la solidité du pneu
4	Les tringles	Permettre le maintien du pneu
5	Les flancs	Assurer la protection du pneu

Figure 5 : Structure du pneu

Les pneus sont constitués d'un mélange de gomme et de différents matériaux permettant d'améliorer leur résistance. Le mélange de gomme est fait d'élastomères (caoutchouc naturel et synthétique), ainsi que de charges de renforcement (noir de carbone et silice), de plastifiants (huiles et résines) et d'autres éléments chimiques (soufre, fer, zinc). Ce mélange offre au pneumatique toute son élasticité. En plus des composés de caoutchouc, le pneu a besoin de renforts métalliques et textiles. Ceux-ci constituent la véritable armature du pneu, assurant sa géométrie et sa rigidité. Ils apportent également la flexibilité nécessaire au contact du pneu avec la route. Mais ces additifs varient considérablement selon le type et la fonction du pneu, mais également selon les constructeurs qui souvent, n'en divulguent pas la composition. Par exemple, Michelin a introduit l'acier (Fe+C) dans le renforcement de ses pneus depuis 1934. Les oxydes de calcium sont également utilisés comme dessiccateurs et comme agent anti-vieillesse de la gomme des pneus. Le soufre est utilisé comme agent de vulcanisation, tandis que les oxydes de zinc sont employés comme accélérateurs pendant la procédure de

vulcanisation. Les phosphates peuvent également être utilisés dans certains pneus comme plastifiants.

III.2.2. Les revêtements routiers : type, composition et texture

III.2.2.1. Type et composition

La route comprend une couche supérieure (le revêtement) et, dans le cas d'un revêtement bitumineux, une ou plusieurs couches sous-jacentes. On distingue trois types de revêtements routiers : les revêtements en béton, les revêtements modulaires et les revêtements bitumineux. Le premier type est constitué de gros granulats, de sable, de ciment (le liant) et de quelques adjuvants. Les revêtements modulaires sont constitués de pavés (en béton, en pierre naturelle ou en terre cuite), placés sur une couche de pose. Le revêtement bitumineux, dit aussi enrobé bitumineux, est un mélange de gravillons (de différents taille, quantité et nature minéralogique), combinés au bitume (le liant), ce dernier étant composé principalement d'hydrocarbures complexes. La plupart des bitumes contiennent du carbone 82-88 %, de l'hydrogène 8-11 %, du soufre 0-6 %, de l'oxygène 0-1,5 % et de l'azote 0-1 % (Holý and Remišová, 2019).

Il existe de nombreux types d'enrobés (Figure 6). L'un des plus courants est l'enrobé dense, dit aussi béton bitumineux (AC – asphalt concrete), qui présente très peu de vides entre les gravillons (3 à 5 %) et ses pores communiquent rarement entre eux. L'enrobé drainant, dit aussi béton bitumineux drainant (PA –porous asphalt) ne remplit pas les creux laissés entre les gravillons, subsistant de nombreux vides (de 20% à 25%), ce qui permet une bonne évacuation de pluie et évite la stagnation de l'eau à sa surface. L'avantage principal de ce type de revêtement réside dans sa bonne adhérence. Il existe aussi l'asphalte coulé gravillonné (SMA – Stone Mastic Asphalt) qui est un compromis entre l'AC et le PA; présentant la même structure superficielle que le PA, mais est dépourvu de vides (Figure 6).

Les bétons bitumineux AC peuvent se classer également en fonction de l'utilisation que l'on souhaite en faire. On trouve le béton bitumineux ultramince (BBUM) ayant une épaisseur de couche de 2 cm, utilisé généralement pour un revêtement urbain, le béton bitumineux très mince (BBTM) d'épaisseur de couche de 2,5 cm, par exemple utilisé pour une chaussée à trafic important et rapide, le béton bitumineux mince (BBM) d'épaisseur de couche de 3 à 5 cm, fréquemment utilisé pour les routes nationales, et le béton bitumineux semi-grenu (BBSG) d'épaisseur de couche d'environ 6 cm, pour un trafic réduit. En France, le BBTM et BBSG sont les plus utilisés pour les couches de roulement. Aussi, afin de régénérer les qualités de surface de la chaussée, en particulier leur étanchéité et adhérence, un revêtement d'entretien qui associe

à la surface de la chaussée des granulats et un liant hydrocarboné, appelé enduit superficiel peut être appliqué. Il s'agit, par exemple, d'un enduit de résine synthétique (des gravillons de dimensions réduites sont répandus sur une couche de liant résineux).



Figure 6 : Exemples de différents types de revêtements bitumineux

Les routes sont donc composées à 80-90 % de granulats. Ces granulats sont généralement un mélange de sable et de gravillons. Ils peuvent être artificiels (reconstitués en centrales), recyclés (traités aux liants hydrauliques comme le ciment ou traités aux liants hydrocarbonés comme le bitume) ou naturels (d'origine minérale, issus de diverses roches comme le montre le Tableau 2). Les granulats sont caractérisés par une classe granulaire de type d/D , où d est le plus petit diamètre du granulat (en mm) et D le plus grand diamètre. Un revêtement béton bitumineux peut être de granulométrie faible 0/10, 0/6 ou élevée 0/14, 0/20...etc. Cette différence de granulométrie entraîne une différence de texture.

Exemple de roches	Principal minéral
Quartz, granite, gneiss, rhyolites, grès	Silice
Feldspaths, micas, argile, basaltes	Silicate
Calcite, dolomite	Carbonate

Tableau 2 : Différentes roches à l'origine des granulats naturels constitutifs des revêtements

III.2.2.2. Texture

Le processus de friction entre les pneus et la surface de la chaussée dépend de nombreux facteurs, notamment de la texture de la surface qui peut être classée en deux grandes catégories : microtexture et macrotexture (ASTM E 867) (Figure 7). La microtexture comprend des aspérités de surface de moins de 0,5 mm (0,02 pouce) de hauteur, et elle varie de surfaces polies à des chaussées très rugueuses, tandis que la macrotexture concerne des aspérités de plus de 0,5 mm (0,02 pouce) de taille et varie des surfaces lisses aux chaussées ayant une rugosité élevée (Lowne, 1970; Flintsch et al., 2003).

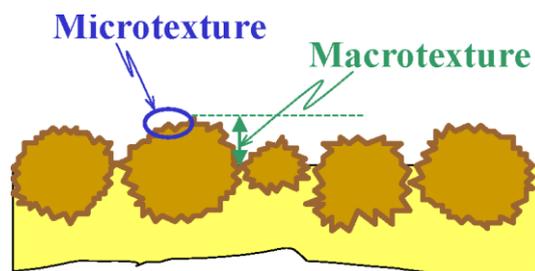


Figure 7 : L'illustration de la macrotexture et microtexture de la surface

Différentes méthodes ont été adaptées pour mesurer les niveaux de macrotexture et microtexture (Boscaino and Pratico, 2001). La macrotexture d'une surface de chaussée peut être appréciée par la méthode volumétrique dite « de la tâche de sable » (ou en anglais Sand patch test) (EN NF 13036-1) qui permet de mesurer la Profondeur Moyenne de Texture (PMT) (Dale, n.d.), ou bien par une mesure profilométrique, utilisant une technique laser (NF EN ISO 13473-1 : 2004) fournissant un Profondeur Moyenne de Profil (PMP). Une bonne corrélation entre les résultats de ces deux méthodes a été montrée (Yaacob et al., 2014). Pour ce qui concerne la microtexture, les différents niveaux de rugosité peuvent être caractérisés par un coefficient de frottement, noté coefficient SRT (Skid Resistance Tester) (Do and Cerezo, 2015).

III.2.3. Formation et évolution des particules issues du contact pneu-chaussée

Les particules issues du contact pneu-chaussée résultent principalement de l'usure des pneus et de la surface de la route, mais sont également constituées de la matière particulaire préalablement déposée sur la route et remise en suspension. Des particules grossières et fines (PM_{10} et $PM_{2,5}$) sont ainsi générées en raison de l'abrasion mécanique des matériaux du pneu et de chaussée (Kupiainen et al. 2005; Thorpe et Harrison 2008; Lee et al. 2013), alors que la génération de particules ultrafines serait due à l'usure des pneus uniquement (Dahl et al. 2006; Park, Lee, et Lee 2017). Néanmoins, la contribution de l'usure de la route, comparée aux autres sources véhiculaires, a été estimée la plus importante en milieu urbain et en particulier sur les routes les plus fréquentées (Sjödin et al., 2010), bien que la nature du revêtement routier soit déterminante.

Plusieurs paramètres peuvent influencer la formation de ces particules issues du contact pneu-chaussée, et par conséquent leurs caractéristiques physico-chimiques : les conditions de conduite, le type des pneus et leur température (Hussein et al., 2008; Sjödin et al., 2010) mais aussi la texture de la chaussée (China and James, 2012; Lowne, 1970). En conditions de conduite urbaine, la fréquence de freinage augmente ce qui entraîne une usure accrue du pneu

et de la chaussée (Ntziachristos and Boulter, 2009) et donc une augmentation de la quantité de particules émises. À une vitesse plus importante, des forces de friction plus fortes sont générées à l'interface pneu-chaussée, ce qui entraîne des émissions plus importantes dues à l'usure de la chaussée et une plus forte remise en suspension de la poussière de la route (Gustafsson et al. 2009; Kwak et al. 2013). Les conditions de conduite agressives, comme les accélérations et les freinages intenses et fréquents, sont aussi responsables d'émissions importantes de particules d'usure de pneus (Kim and Lee, 2018; Kwak et al., 2013). En effet, la chaleur de frottement due au contact entre le pneu et le revêtement routier, dans ces conditions, pourrait entraîner l'évaporation des composés organiques du pneu, et par conséquent, des particules ultrafines pourraient être formées par nucléation (Kwak et al., 2014, 2013; Mathissen et al., 2011; Park et al., 2017). Une formation des nanoparticules par les pneus a été constatée à des températures de la bande de roulement supérieures à 160-180 °C (Cadle et Williams 1978; Park, Lee, et Lee 2017).

L'effet de la texture de la chaussée sur ces émissions, bien que peu étudié, est aussi important car il peut affecter la déformation de la gomme des pneus, le coefficient de frottement et la résistance au dérapage (skid resistance) (Fülöp I. A. et al., 2000; PIARC., 1995). Les chaussées présentant des niveaux de macrotecture élevés peuvent entraîner une faible remise en suspension de la poussière, mais des concentrations élevées de particules submicrométriques fraîchement émises (Blomqvist et al., 2013). Dans le cas d'une faible macrotecture, l'influence des turbulences semble être plus importante : la remise en suspension augmente en raison des plus grandes turbulences du véhicule produites par la force de frottement des pneus (Nicholson et al., 1989), ce qui conduit entre autre à de fortes émissions de PM₁₀ (China and James, 2012). Aussi, la surface de la chaussée doit également avoir une microtexture adéquate pour assurer un bon frottement. L'étude de (Lowne, 1970) montre que l'usure des pneus augmente avec la microtexture. Cependant, l'effet de la dureté de la surface (assurée par la macrotecture) sur l'usure des pneus semble être plus important que celui de la rugosité (donnée par la microtexture), selon cette même étude.

III.2.4. Méthodologies de mesures

Les études dédiées à la caractérisation des particules d'usure des pneus sont généralement basées sur des mesures en laboratoire à l'aide de simulateurs d'usure des pneus (Dahl et al., 2006; Gustafsson et al., 2009; Kim and Lee, 2018; Park et al., 2017) ou, plus rarement, des expériences menées sur route (Lee et al., 2013). Les informations fournies par les simulateurs

de roulage peuvent être complémentaires de celles obtenues sur route (Kreider et al., 2010; Kwak et al., 2014, 2013). Les mesures au laboratoire, sous conditions contrôlées, permettent de simuler l'effet de plusieurs paramètres (la vitesse de conduite, la force de friction, la température des pneus, texture de la route...etc.) sur les émissions. Néanmoins, elles ne considèrent pas la contribution de la remise en suspension de la poussière générée par l'ensemble du véhicule ou par les véhicules voisins, ni la contamination par la poussière de l'environnement proche dépendant entre autre des conditions météorologiques (Kim and Lee, 2018). Jusqu'à présent, peu de recherches ont été menées sur les particules du contact pneu-chaussée émises dans des conditions de conduite réelles. Certaines études utilisent des systèmes de mesures portables comme le « TRAKER » (Testing Re-entrained Aerosol Kinetic Emissions from Roads) (Etyemezian et al., 2003) pour l'estimation de la poussière de la route. Ce système, a été modifié et est désormais appelé « Emma », et il consiste à mesurer la concentration des particules derrière les deux pneus avant, en relation avec la concentration du blanc atmosphérique mesurée devant le véhicule. La différence entre ces concentrations est liée à la quantité de poussières émises par le contact pneu-chaussée, intégrant la poussière remise en suspension (Hussein et al., 2008). Des mesures derrière le pneu pendant le mouvement du véhicule ont indiqué qu'au centre du pneu, la vitesse de l'air n'est pas influencée de manière significative par la direction du vent ambiant à une distance <10 cm du pneu (Etyemezian et al., 2003). Un autre système de mesures mobile Finlandais, le « Sniffer » (Pirjola et al. 2009), utilise une conception différente du système suédois « Emma » au niveau de l'entrée d'échantillonnage et applique une charge plus importante sur l'axe de la roue (Pirjola et al., 2010). Néanmoins, toutes ces études ont été menées moyennant une fourgonnette et non un véhicule léger. Par ailleurs, d'autres mesures sur route (Kreider et al., 2010) ont testé deux pneus différents (Michelin et Goodyear) sur un véhicule léger. Leur méthodologie consiste à fixer un système d'aspiration de particules sur le pneu arrière d'un véhicule, pour mesurer les particules de la route (provenant du pneu et de la remise en suspension), et les comparer avec les mesures au laboratoire des particules d'usure des pneus.

D'autres études en bord de route, consistent à évaluer la contribution des particules émises par la bande de roulement des pneus parmi les émissions atmosphériques, en utilisant différentes méthodes (Lee et al. 2013; Panko et al. 2013). Cette contribution est généralement estimée faible (Tableau 3) par rapport aux autres émissions. L'identification de la contribution de chaque source (pneu, route, remise en suspension) parmi les particules émises par le contact pneu-chaussée reste néanmoins compliquée (Amato et al., 2014) et des études complémentaires sont nécessaires pour répondre à cette problématique.

Location	PM ₁₀	PM _{2,5}	Référence
Danemark	5%	--	(Fauser, 1999)
Suède	0,1 - 3,9%	--	(Sjödin et al., 2010)
Corée	3 – 4%	4 – 7%	(Kwak et al. 2013)
France	0,62%	--	(Panko et al., 2013)

Tableau 3 : L'estimation de la contribution (%) des pneus à la matière particulaire atmosphérique présente en bord de route, tableau inspiré de (Panko et al., 2013; Amato, 2018).

III.2.5. Granulométrie et composition chimique des particules émises par le contact pneu-chaussée

III.2.5.1. Les particules d'usure des pneus

La granulométrie des particules d'usure des pneus, généralement mesurée en conditions contrôlées, est caractérisée par une distribution en nombre unimodale avec un mode ultrafin ($d < 0.1 \mu\text{m}$) (Dahl et al., 2006; Gustafsson et al., 2008). Les concentrations des particules dans ce mode sont plus importantes dans les conditions sévères comme un freinage fort ou une haute température de la bande de roulement (Foitzik et al., 2018; Kim and Lee, 2018; Park et al., 2017). Des études menées en conditions réelles (mesures embarquées) confirment la génération de particules ultrafines à l'interface pneu-chaussée (Mathissen et al. 2011a; Kwak, Lee, et Lee 2014). La distribution massique est également unimodale avec un mode centré sur 2-4 μm (Kwak et al., 2013; Kim and Lee, 2018). Ainsi, environ 60-80% en masse des PM₁₀ issues de l'usure des pneus sont en fait des PM_{2,5}, indépendamment de la vitesse du véhicule (Kwak et al., 2013).

Les particules d'usure des pneus contiennent principalement C, O, Si, et S (Kwak, Lee, et Lee 2014), ce qui suggère qu'elles proviennent de la bande de roulement (Park, Lee, et Lee 2017), bien qu'elles contiennent aussi des éléments minéraux typiques des matériaux provenant de la surface de la route (Alves et al., 2019). Elles ont des formes variables selon leur taille : les particules micrométriques ont plutôt une forme allongée, alors que les particules submicrométriques ont une forme sphérique ou irrégulière (Kim and Lee, 2018). Ces particules peuvent par ailleurs être classées en quatre groupes selon leur composition chimique : les particules riches en C-Si, contenant des métaux lourds, riches en soufre et riches en minéraux (Kim and Lee, 2018). Le zinc a été identifié comme un bon traceur des particules d'usure des

pneus, en raison de sa teneur d'environ 1% en masse dans la bande de roulement (Councell et al., 2004).

III.2.5.2. Les particules de la route

Les particules déposées sur la route, y compris celles émises par l'usure de la surface de la route, des pneus et des freins, sont remises en suspension par la turbulence générée par les véhicules. Ces émissions, souvent étudiées en bord de route en conditions réelles, dépendent de l'intensité du trafic routier et des propriétés de la surface de la route (Amato et al., 2013; Gustafsson et al., 2019). Harrison et al., (2012) ont trouvé qu'environ 38% de PM₁₀ en bord de route sont des poussières remises en suspension. L'usure de la surface de la route est une source importante de ces poussières. La distribution granulométrique en nombre des particules d'usure de la route montre un mode grossier (Hussein et al., 2008), indiquant que ces particules sont générées par un processus mécanique d'abrasion. Ces particules dominent la fraction PM₁₀, particulièrement sur les routes fréquentées, notamment en milieux urbains (Sjödén et al., 2010). Leur distribution massique est généralement unimodale, indépendamment de la vitesse du véhicule (entre 50 et 80 km/h), avec un mode centré entre 2-3 µm (Kwak et al. 2013). Ces auteurs ont montré qu'au-delà de 80 km/h, un deuxième pic >10 µm apparaît, dû à la contribution de la poussière remise en suspension. Aussi, cette distribution massique peut varier selon les types de pneu et les caractéristiques de la route (Gustafsson et al., 2008).

La fraction fine des particules de la route est riche en soufre, élément trouvé en quantité importante dans la composition de l'asphalte, alors que la fraction grossière est dominée par des particules minérales, contenant principalement Si, mais aussi Ca, K et Fe, provenant également de la surface de la route (Sjödén et al., 2010). 90% des PM₁₀ sont riches en minéraux, notamment Al et Si (Kupiainen et al. 2005). Ces particules, de taille grossière, ont une forme allongée et contiennent des incrustations de minéraux qui proviennent de la surface de la route (Kreider et al., 2010). L'étude récente de (Alves et al., 2019) confirme que Al, Ca, Na, Fe et K sont dominants dans les PM₁₀, confirmant la contribution des éléments minéraux de la chaussée.

IV. Objectifs de la thèse

En conclusion, l'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre, issus de la littérature, apporte déjà une quantité importante d'informations sur les particules émises hors échappement (PHE) par le trafic routier et plus particulièrement les véhicules légers, objets de ce travail de doctorat. Néanmoins, ces données ont été acquises dans des conditions expérimentales variables, à partir de véhicules ayant des caractéristiques différentes, et restent donc

généralement difficiles à comparer. Par ailleurs, de nombreuses questions concernant ces émissions hors échappement restent en suspens. La distribution granulométrique en nombre de ces particules est par exemple très différente selon l'étude considérée, mais quels sont les paramètres qui expliquent réellement cette variabilité ? Sont-ce des paramètres intrinsèques au véhicule tels que le type de pneu ou de frein, est-ce lié au type de conduite donc à l'intensité et la fréquence des freinages et accélérations ou est-ce plutôt lié aux caractéristiques du revêtement routier ? Pour ce qui est de la composition chimique de ces particules, diffère-t-elle selon qu'elles soient nanométriques, submicroniques ou microniques ? Par ailleurs, cette composition nous renseigne-t-elle sur les processus de formation et/ou de vieillissement de ces particules émises hors échappement ?

Pour répondre à ces questions, il conviendra d'une part de travailler simultanément sur toute la gamme de taille des particules susceptibles d'être dispersées dans l'atmosphère, soit de quelques nanomètres à quelques micromètres. D'autre part, il faudra mettre au point des protocoles expérimentaux permettant de discriminer les différents paramètres gouvernant ces émissions de particules hors échappement et à notre connaissance, il n'existe pas à ce jour de méthodologie standard de mesure des PHE. Il s'agira pour cela de travailler dans un premier temps sous conditions contrôlées à l'aide d'un banc à rouleau en laboratoire, puis d'évoluer vers des mesures embarquées à l'aide d'un véhicule instrumenté, en conditions semi-contrôlées, sur piste d'essais pour finalement confronter les résultats obtenus avec ceux réalisés à partir de mesures embarquées en route et encore des mesures en bord de route, sous des conditions réelles non contrôlées et intégrant les émissions d'un large panel de véhicules. L'intégration de ces trois environnements d'études différents (contrôlé, semi-contrôlé et réel), moyennant une même instrumentation, nous permettra ainsi d'obtenir des résultats complémentaires et comparables. L'ensemble de la méthodologie utilisée au cours de ce travail est décrit dans le chapitre suivant.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

I. Méthodologies développées

I.1. Mesures en laboratoire

Un des objectifs de ce travail de recherche a été de développer des procédures de mesure et des méthodes d'échantillonnage en laboratoire à l'aide d'un banc à rouleau, afin de déterminer les caractéristiques physico-chimiques des particules issues de l'usure des freins (PHE_{freins}).

Le banc à rouleau est un dispositif d'essais qui offre la possibilité de simuler le fonctionnement d'un véhicule en laboratoire, tout en ayant la maîtrise de nombreux paramètres. Les roues motrices du véhicule sont placées sur un rouleau d'un diamètre de 48 pouces. Lorsque le véhicule roule, le rouleau oppose une résistance au véhicule afin de recréer les résistances en condition de conduite sur route. Ainsi, le banc à rouleau permet de faire fonctionner un véhicule en conditions réelles en reproduisant les mêmes résistances à l'avancement – inertie, résistance aérodynamique, résistance au roulement, pente de la route – à travers les roues motrices en contact avec le rouleau moteur du banc. Il est appelé aussi banc dynamométrique puisque cet équipement permet de contrôler à chaque instant les forces transmises aux roues motrices du véhicule. Le refroidissement du compartiment moteur est assuré par une ventilation de la calandre grâce à un flux d'air diffusé par une veine de grande section et pointée sur la calandre du véhicule ; le débit d'air soufflé est proportionnel à la vitesse du rouleau pour obtenir des conditions de refroidissement proches de la réalité. Le banc à rouleau est un outil de recherche qui permet de faire des essais avec des cycles de conduites réelles ou spécifiques dans le but de mesurer les émissions d'un véhicule testé sous des conditions connues et/ou contrôlées.

Dans le cadre de cette thèse, les expérimentations sur le banc à rouleau ont permis de mesurer les particules émises directement par le système des freins, appelées ici PHE_{frein} . Les mesures et l'échantillonnage ont été réalisés après l'adaptation du banc à nos expérimentations. Pour éviter la contamination par les gaz d'échappement, une extraction des gaz d'échappement vers l'extérieur du laboratoire est réalisée par un extracteur connecté directement à l'échappement du véhicule (Figure 8). On ne mesure donc que les émissions hors échappement qui proviennent principalement de l'usure des freins, considérant comme négligeable les émissions de l'usure des pneus au contact du rouleau du banc, des évaporats et pièces en mouvement dans le compartiment moteur, et de la remise en suspension des particules préalablement déposées sur le sol (leur contribution ayant été préalablement estimée négligeable). La connaissance des

blancs ainsi que la canalisation des émissions issues des freins sont indispensables. Un système de prélèvement des particules des freins a été réalisé dans le cadre du projet CAPTATUS (N° de contrat ADEME/Cortea: 15.66.C0016) afin de limiter l'impact des émissions issues de l'extérieur et effectuer des mesures directement à la source. Il s'agit d'un système en forme d'entonnoir en acier, d'un diamètre de l'ordre de 46 cm, dont la hauteur réglable a été fixée à 50 cm du sol pour ces essais et qui s'adapte sur tous les véhicules grâce à son support mobile (Figure 8). La veine de prélèvement est ensuite divisée en plusieurs dérivations courtes afin d'y connecter les différents analyseurs et préleveurs. Les tuyaux permettant la connexion des instruments sont courts et constitués d'un matériau antistatique (tuyaux en polyamide chargé en carbone) permettant de limiter les biais de mesures. Ils sont d'un diamètre interne suffisamment grand (8 mm) pour éviter la perte de charge et ne pas favoriser l'agrégation des particules au cours de leur trajet, sans pour autant augmenter le temps de leurs parcours.

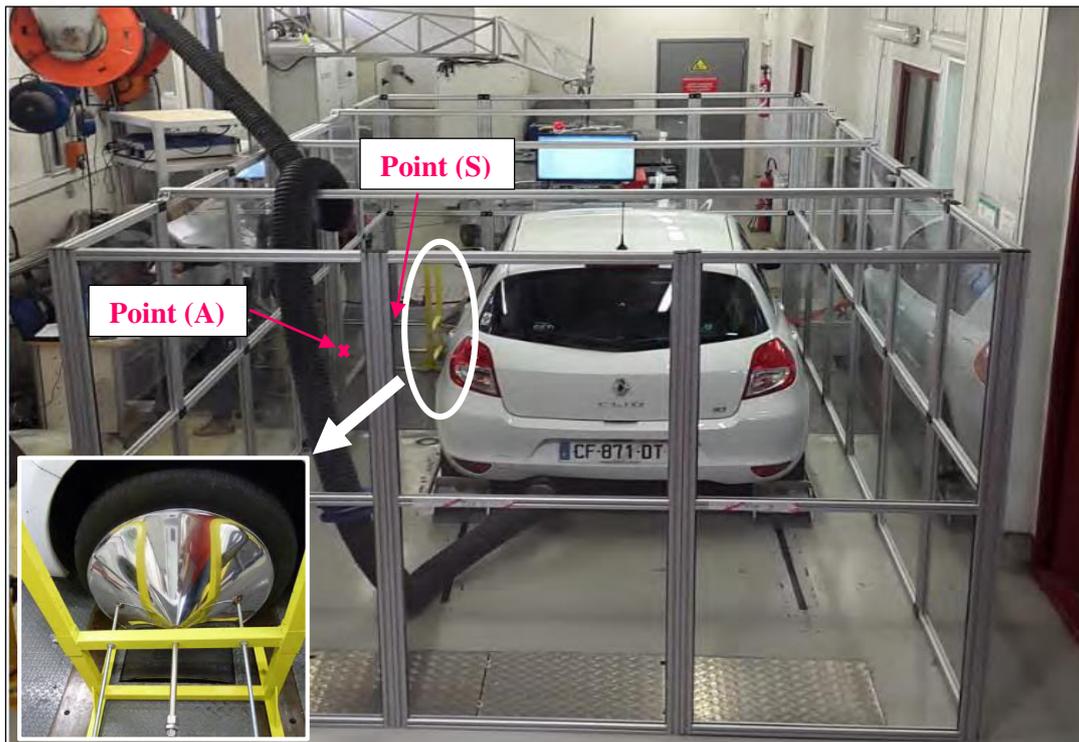


Figure 8 : Le véhicule installé sur le banc à rouleau de l'IFSTTAR, encapsulé dans une cellule (le tuyau, extracteur de gaz d'échappement, sort à travers un trou sur la plaque du plafond), le système de prélèvement des particules des freins (en bas, à gauche), et les deux points de mesures étudiés : point (S) à la sortie du préleveur sur le côté gauche de la cellule et le point (A) au niveau de la paroi arrière de cellule

Pour étudier le comportement en champ proche des PHE_{freins} , c'est-à-dire au cours des premiers 5 mètres de parcours, une cellule de dispersion a été réalisée dans le cadre du projet CAPTATUS, dans laquelle le véhicule est encapsulé. Cette cellule permet de guider le flux d'air de l'avant vers l'arrière du véhicule afin de pouvoir étudier les PHE_{freins} à différentes

distances du point d'émission, correspondant à différents temps de résidence atmosphérique. On définit le point (S), qui correspond aux mesures effectués avec le préleveur (situé à une distance d'environ 86 cm des freins). Un deuxième point (A), étudié dans ce manuscrit de thèse, est situé à l'arrière de la cellule (derrière le véhicule) à une distance d'environ 511 cm des freins et à une hauteur de 170 cm du sol (Figure 8). Il s'agit alors de comprendre les éventuels phénomènes physico-chimiques qui ont eu lieu lors de la dispersion de l'air et leur effet sur la granulométrie. Néanmoins, la dynamique de circulation de l'air à l'intérieur de la cellule n'ayant pas été modélisée, pourrait apporter plus d'informations sur la dispersion des émissions dans des études futures.

La cellule fait 6 x 2.85 m, avec 2 m de hauteur et elle a été construite à l'aide d'une ossature en aluminium (société ELCOM) sur laquelle sont fixés des panneaux en polycarbonate incolores, d'une épaisseur de 5 mm montés sur joint. Elle est équipée d'une porte sur charnières avec une poignée et un aimant et dispose également de plaques et équerres de liaison et de quatre profilés 0.40m x 0.40m de renfort sur le haut. Le polycarbonate a été choisi pour ses diverses propriétés : il est difficilement inflammable, léger, assez souple et bon isolant thermique et électrique. Il présente par ailleurs une bonne résistance chimique de vis-à-vis de certains solvants ainsi qu'un prix moindre que le téflon. Cette cellule, architecturée au laboratoire, permet aussi de réaliser des expérimentations dans un milieu fermé pour limiter toute contamination extérieure par les poussières présentes dans le laboratoire. Ainsi, avant chaque série d'expérimentations, les parois de la cellule sont nettoyées et des essais à blanc sont réalisés pour mesurer le bruit de fond à l'intérieur de la cellule (avec le préleveur mis en place, mais le véhicule est en arrêt). Les mesures des blancs enregistrent toujours des valeurs plus basses que celles mesurées après le démarrage du véhicule, durant les essais. Les particules des blancs sont généralement dans la fraction submicrométrique, correspondant aux différentes poussières autour du véhicule, qui s'accumulent lors des essais.

Une adaptation de la sortie de la soufflerie du banc à rouleau a été réalisée afin de positionner le flux d'air en face du véhicule et permettre le refroidissement du système de freinage dont la température peut être élevée pendant les essais. Cette adaptation (Figure 9) a été réalisée en acier galvanisé pour la pièce principale et en acier pour la cornière de fixation, dans le cadre du projet Captatus.

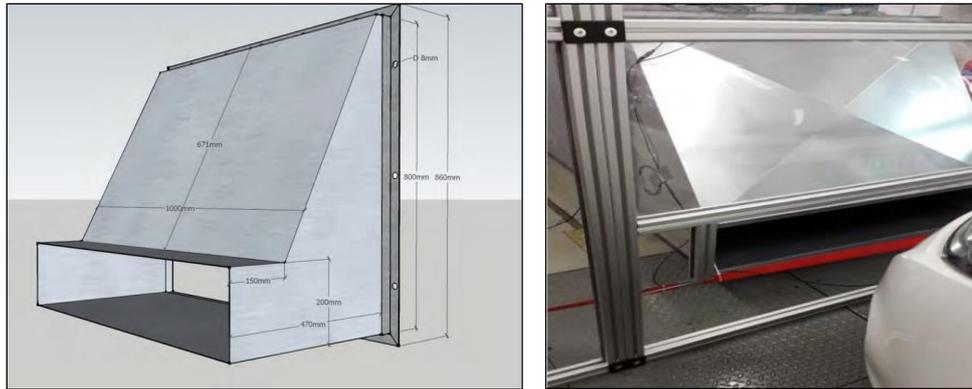


Figure 9 : Adaptation de la soufflante à la cellule (à gauche les dimensions en CAO ; à droite, la réalisation installée sur le banc à roulement)

Le banc à roulement permet de simuler le fonctionnement d'un véhicule avec des cycles de conduites choisis, enregistrés dans son système informatisé, qui sont générés par le même conducteur lors des essais. Ces cycles de conduites sont conçus pour simuler de façon reproductible les conditions rencontrées sur les routes, notamment pour la mesure des émissions de polluants. Dans ce travail de thèse, nous choisissons de travailler à partir des cycles de conduites Artémis puisqu'ils se basent sur une étude statistique à l'échelle européenne réalisée à l'Université Gustave Eiffel (André, 2004). Cette étude a permis d'obtenir 4 cycles représentatifs de différentes conditions de conduite : urbain, rural (dit aussi périurbain) et deux cycles autoroutiers (l'un avec un maximum de 130 km/h, l'autre avec un maximum de 150 km/h). Ces cycles sont généralement utilisés par les constructeurs automobiles pour mieux comprendre les conditions réelles de conduite, mais ne sont pas ceux utilisés pour la certification de polluant ou la consommation de carburant (André, 2004). Souhaitant étudier les particules issues du freinage, les accélérations et plateaux à vitesses constantes ne nous intéressent pas. Ces profils ont donc été modifiés en enlevant les zones à vitesses constantes et en réduisant les temps d'accélération au minimum (Khardi and Nuel, 2017). De plus, les freinages très légers (de quelques km/h) ont été également supprimés. Des nouveaux profils de freinage ont ainsi été créés, générant des taux élevés d'émissions des PHE_{freins} (Figure 10). Ces profils consistent en une succession de freinages d'intensité réaliste et le plus proche de ceux rencontrés lors d'une conduite réelle de véhicule, mais avec des fréquences plus élevées. Néanmoins, les expérimentations sur le banc à roulement utilisant ces nouveaux profils de freinage ne permettent en aucun cas la quantification des émissions de PHE_{freins} , puisque on n'est pas dans des conditions réelles, mais elles sont destinées à la mesure et au prélèvement d'une quantité importante de particules émises par l'usure des freins afin de pouvoir déterminer leurs caractéristiques physico-chimiques sous différentes conditions et par la suite identifier leur présence sur la route.

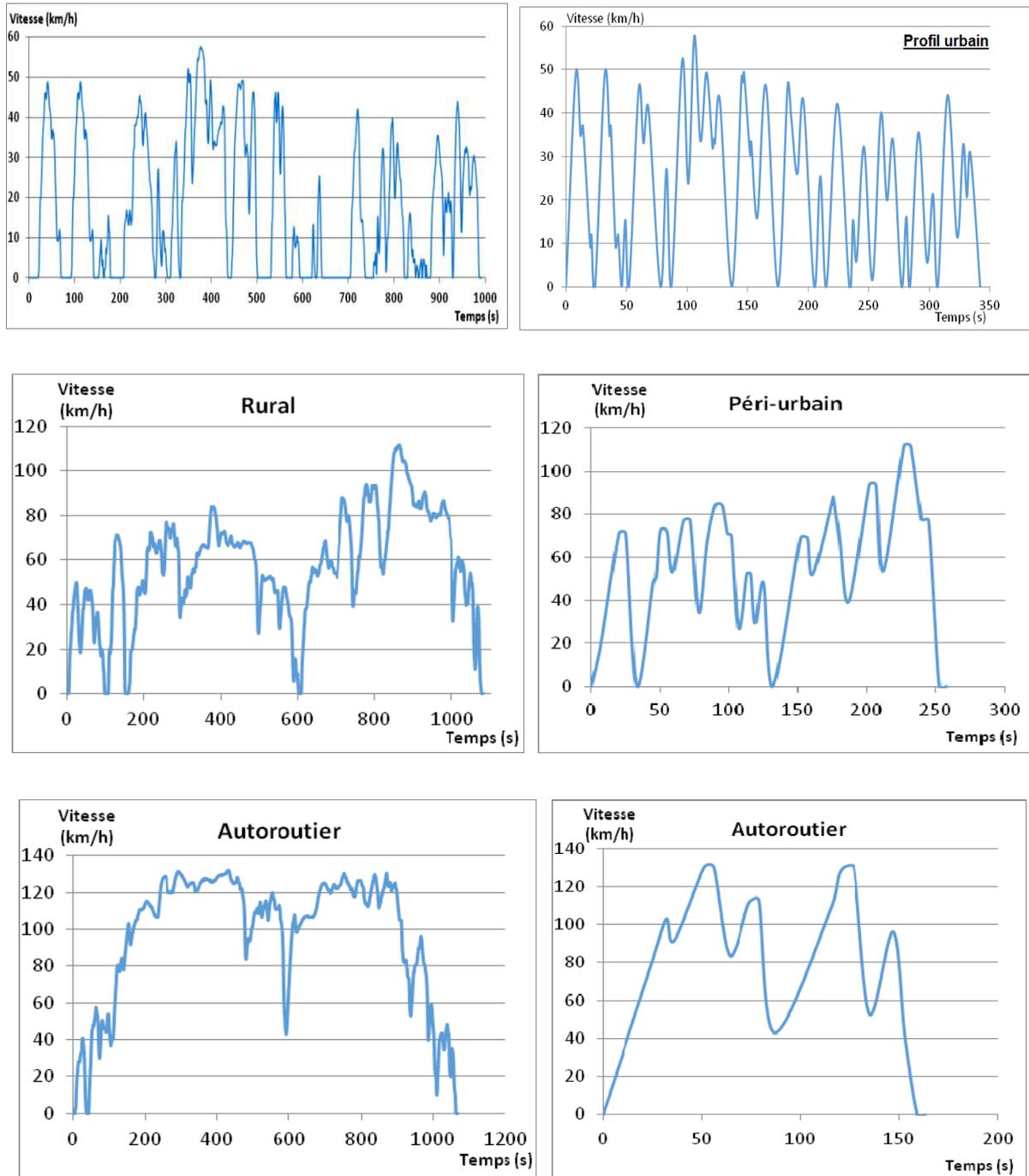


Figure 10 : Les cycles Artémis urbain, périurbain et autoroutier (à gauche) et les profils de freinage créés, extraites de ces cycles (à droite)

Afin d'étudier l'effet de la température des freins sur les émissions de PHE_{freins} , nous avons installé un capteur infrarouge de température réalisant des mesures thermiques sans contact de la température de surface du disque de freins. C'est un capteur numérique Texense IRN2-V800-5-V2 (Annexe 1) qui permet de mesurer la température à quelques centimètres d'une cible, en détectant les rayons infrarouges émis par ces objets. Il possède des dimensions réduites et fonctionne de façon indépendante avec une sortie analogique et linéaire. L'émissivité peut être

programmée et modifiée via un câble USB. Ce capteur a été couplé avec le système informatique du banc à rouleur afin d'enregistrer la température à une distance d'environ 10 cm derrière les disques de frein et avec une fréquence de 1 Hz (Figure 11).

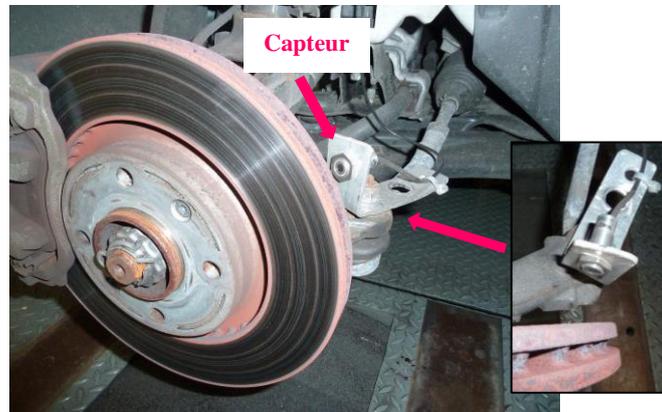


Figure 11 : Capteur de mesure de température (de marque Texense) et son positionnement par rapport à la surface de contact des freins

Dans le cadre de ce projet, une centaine d'essais en laboratoire ont été effectués sur des périodes différentes [2016-2018] dont les objectifs et les résultats ont été détaillés et présentés dans le rapport final du projet CAPTATUS. Les expérimentations sur le banc à rouleur exploitées dans ce manuscrit de thèse ont été effectuées tout au long de la période de mois de Février et Mars 2018 (environ 20 essais). Nous avons utilisé un véhicule léger (Renault Clio III, 1.6 i 16 V, 111 hp, l'un des modèles les plus vendus en France), équipé de plaquettes des freins de type semi-métalliques TRW 8200 432 336/32 336188 PES, et de disques en acier. Les conditions de température (10-20°C) et d'humidité (30-40%) à l'intérieur du laboratoire lors des expérimentations ont été également notées. Les données issues des expérimentations sont relativement répétables : obtention d'un même profil de distribution granulométrique avec de légères variations (de l'ordre de 10%) en termes d'intensité des pics de concentrations. Cette variabilité peut être due aux légères variations des niveaux des blancs mesurés (<1000 #/cm³) ou de température et d'humidité à l'intérieur du laboratoire.

Pour conclure, ces expérimentations sur le banc à rouleur permettent de collecter des PHE_{freins} en vue d'une caractérisation chimique ultérieure et d'étudier les concentrations et les distributions granulométriques (en nombre et en masse) des particules ayant un diamètre inférieur à 10 µm.

I.2. Mesures embarquées sur piste d'essais et sur route

Les mesures embarquées sur piste d'essais et sur route ont pour but de caractériser les particules émises par le contact pneu-chaussée, appelées ici PHE_{pneu} . Ces essais ont été effectués avec un véhicule instrumenté, du même type que celui utilisé en laboratoire (modèle essence Renault Clio III, 1.6i 16V, 111hp, Figure 12), équipé de pneus commerciaux d'été (Michelin TM Energy Saver, 185/60 R 15 88H) et des plaquettes semi-métalliques de la marque TRW. Les données du véhicule (variation de la vitesse, paramètres du moteur, etc.) sont enregistrées en continu avec une fréquence de 10 Hz et l'activité du véhicule comme les caractéristiques de chaque essai sont consignées par écrit. Les instruments scientifiques utilisés ont été embarqués dans une remorque tractée par le véhicule, équipée de deux générateurs d'électricité (Figure 12). Une station météorologique est positionnée à proximité de la piste et permet de connaître en temps réel divers paramètres atmosphériques tels que l'orientation du vent, la température, la pression, etc.

La mesure des émissions de PHE_{pneu} a été effectuée derrière la roue avant-gauche (côté conducteur), à 7 cm du sol et à 15 cm derrière la roue (Figure 12). Elle est orientée de manière à former un angle de 15 degrés avec la verticale, ce qui correspond à un compromis pour capter à la fois les particules provenant du pneu et de la route, mais aussi la remise en suspension induite par la turbulence du véhicule en mouvement (Thivolle-Cazat and Gillieron, 2006; Rajaratnam and Walker, 2019). Dans cette situation, la vitesse du flux d'air est presque 80% inférieure à la vitesse du véhicule (Kwak et al., 2013) et n'est que très peu influencée par la direction du vent ambiant (Etyemezian et al., 2003). L'angle entre l'entrée de l'échantillon et ces courants provenant de l'interface pneu-chaussée varie de 40° à 30 km/h à 60° à 110 km/h. Les contributions de la poussière remise en suspension ainsi que des émissions des freins, ne nous semblent pas négligeables, considérant cette position de mesure. Pour cela, un deuxième point de mesures a été effectué, simultanément, dans le creux de la roue instrumentée (à proximité du système de freinage) (Figure 12), afin de qualifier respectivement les particules provenant de la remise en suspension et du système de freinage lors de fortes décélérations. On estime ainsi que la soustraction de ces concentrations, de celles mesurées derrière le pneu à 7 cm du sol, représentent, approximativement, les particules émises par l'usure des pneus et la route.



Figure 12 : Mesures embarquées des émissions de PHE_{pneu} (mesurées derrière le pneu avant droit, photo au milieu, et dans le creux du pneu, photo à droite) au moyen du véhicule instrumenté du centre Ifsttar de Nantes et des analyseurs de particules embarqués dans une remorque attachée au véhicule

Des mesures préliminaires et des simulations de dynamique des fluides sur le positionnement et l'orientation de l'admission d'air ont permis d'évaluer les émissions de particules vers l'arrière de la roue. L'émission E (exprimée en particules ou en mg par seconde ou, après division par la vitesse de conduite, en particules ou en mg par km) a été calculée selon l'équation (Eq. 1) comme suit :

$$E = \frac{\mu \overline{U_0} \overline{C} A}{\eta} \quad (\text{Eq. 1})$$

Où “ μ ” est un facteur de correction pour le changement d'orientation de la ligne basé sur la vitesse de conduite et l'angle de braquage (de $< 0,05$ à $1,2$, avec une moyenne de $0,85$ pour les mesures sur route). “ $\overline{U_0}$ ” est la vitesse moyenne d'écoulement libre à l'arrière de la roue (une fonction linéaire de la vitesse de conduite, en m/s) et “ \overline{C} ” la concentration moyenne de particules correspondante (en particules/m³ ou mg/m³). Sur la base des résultats de simulations numériques préliminaires, ce calcul a pris une forme parabolique des profils de vitesse d'écoulement et de concentration de l'air dans le plan horizontal. Leurs optima étaient ceux mesurés au point de prélèvement. “ A ” est la superficie d'une surface sous le véhicule contenant le point de prélèvement ; elle est en moyenne de $0,03 \text{ m}^2$ et est déterminée par l'intersection des lignes d'écoulement de l'interface pneu-route et d'un plan perpendiculaire à la direction de conduite. Comme pour le positionnement et l'orientation de l'entrée d'air, la variation de « A » en fonction de l'augmentation de la vitesse de conduite et de l'angle de braquage a été déterminée au préalable et exprimée par un facteur de correction μ . Le calcul des valeurs de l'efficacité d'aspiration η sera discuté dans la partie II. de ce chapitre. L'incertitude totale (y compris les étapes analytiques et procédurales) sur les émissions a été estimée selon la technique de propagation des erreurs et se situe entre 10% et 60% (généralement 25%).

La piste d'essais de Nantes possède une longueur de 2,3 km (Annexe 2) et permet d'atteindre des vitesses élevées dans les limites réglementaires françaises (soit 130 km/h). Environ 31 essais y ont été réalisés, explorant l'influence que peut avoir la vitesse, l'intensité des accélérations et des décélérations, ou celle du revêtement routier sur les émissions. Les essais ont été réalisés par temps sec ($T = 20-25\text{ °C}$ avec 50%-80% d'humidité) et en absence de vent notable ($< 5\text{ m/s}$). Ils ont été effectués par les mêmes pilote et co-pilote. Chaque essai a été reproduit 4 fois afin d'assurer une bonne représentativité des mesures.

Les blancs atmosphériques correspondent aux mesures réalisées lorsque le véhicule est maintenu à l'arrêt et orienté face au vent. Ils rendent compte des niveaux ambiants de particules en absence d'émission par le véhicule instrumenté (ceci inclut le fond périurbain ainsi que des embruns océaniques, considérant le caractère côtier du site). Lors des essais, les niveaux des blancs sont restés limités (sans pics de pollution notables). Les blancs sont systématiquement retranchés des mesures pour chaque classe de taille accessible.

La piste d'essais possède différentes planches, constituées de couches de roulement distinctes, qui permettent de tester différentes qualités de contact pneu-chaussée. Ceci permet de juger l'importance du type de revêtement sur les émissions de PHE_{pneu} . Ces planches, représentatives des différents types de revêtements routiers les plus utilisés, sont caractérisées par différents niveaux de macrotexture et microtexture comme le montre le tableau ci-dessous. La macrotexture a été estimée au moyen de mesures de la profondeur moyenne de texture (MTD pour « Mean Texture Depth ») selon la norme NF EN 13036-1, tandis que les valeurs de microtexture ont été approchées en utilisant un testeur d'adhérence standard. Comme le montre le Tableau 4, six planches de la piste utilisée sont des revêtements à base d'asphalte (AC1, AC2, AC3, AC₂₀₀₆, AC₁₉₈₀ et SMA), de granularité de 0/10 et 0/6 et qui ont des niveaux de macrotexture et microtexture différents en fonction des agrégats/granulats ajoutés au bitume.

L'influence du vieillissement du revêtement routier a également été examinée en utilisant deux revêtements en béton bitumineux semi-grenu qui ont respectivement 11 (AC₂₀₀₆) et 37 (AC₁₉₈₀) ans au moment des expériences.

Nom	Aspect	Description	Longueur (m)	Macro -texture (mm)	Micro -texture (a.u.)
AC1		Béton bitumineux à forte microtexture 0/10	246	0.29	78
AC2		Béton bitumineux conventionnel 0/10	244	1.28	56
AC3		Béton bitumineux drainant 0/6	221	1.59	53
AC ₂₀₀₆		Béton bitumineux semi-grenu 0/10	253	0.82	49
AC ₁₉₈₀		Béton bitumineux semi-grenu âgé 0/10	100	1.25	56
SMA		Stone mastic asphalt 0/10	150	1.13	71
SD1		Enduit superficiel à faible macrotexture	144	1.8	87
SD2		Enduit superficiel à forte macrotexture	100	3.4	83

Tableau 4 : Les différentes planches de la piste étudiées ; nominations, aspect ainsi que leur niveau de macrotexture (caractérisé par la valeur de la profondeur de texture MTD) et microtexture (caractérisé ici par une valeur d'adhérence, en unité arbitraire (a.u))

Une attention particulière a été portée à la planche AC2 formée de béton bitumineux conventionnel car il s'agit d'un revêtement semblable d'un point de vue visuel à celui de la route empruntée pour les essais complémentaires réalisés sur route en zone urbaine avec le même véhicule instrumenté. Ce type de revêtement routier, à base d'asphalte, est connu pour être parmi le plus répandu en Europe. La roche constitutive des agrégats de cette planche AC2 provient de carrières locales. Le socle géologique de la région est l'ancien terrain arménien, qui comprend à la fois des roches sédimentaires et volcaniques. Les agrégats utilisés pour construire cette planche comprennent donc des roches ignées de composition felsique (rhyolite) ainsi que des roches ignées métamorphisées (gneiss). La proportion de rhyolite, qui est la fraction la plus grossière des agrégats (6-10 mm), est de 35 %, tandis que le gneiss est principalement formé de différentes fractions d'agrégats : 34 % de (0-2 mm) et 30 % de (2-6 mm). Les rhyolites sont les roches volcaniques du granite et elles ont la même composition chimique. Le gneiss contient les mêmes éléments (O, Si, Al, Na, K et, dans une moindre mesure, Fe, Ca et Mg) mais dans des proportions différentes. Le granite est une roche ignée à très forte teneur en silice, car il est composé principalement de quartz. La composition chimique du granite est généralement la suivante : 70 à 77 % de silice (SiO₂), 11 à 13 % d'alumine (Al₂O₃), 3 à 5 % d'oxyde de potassium (K₂O), 3 à 5 % de soude (Na₂O), 1 % de chaux calcique (CaO), 2 à 3 % de fer total (Fe₂O₃, FeO) et moins de 1 % de magnésie et de titane (MgO, TiO₂). Le Tableau 5 contient plus d'informations sur la composition chimique de ces deux types de roches.

Composition des roches	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Rhyolite	73.7	13.4	5.3	2.9	1.2	1.1	0.3
Gneiss	69.7	14.6	2.9	3.2	4.2	1.6	1.6

Tableau 5 : La composition chimique des roches constitutives de la planche AC2 de la piste d'essais

La quantité de poussière contaminant la piste est minimisée pour certains essais par son nettoyage avant de commencer les expérimentations. Cette contamination reste cependant difficile à écarter à 100 % et sera d'autant plus élevée que les essais se reproduisent. Pour d'autres essais, afin de répondre à la représentativité des conditions réelles, la piste n'est pas pré-nettoyée de la poussière ambiante déposée.

Afin de valider les résultats obtenus sur piste et s'approcher d'un environnement réel, des mesures embarquées sur route ont été aussi effectuées dans l'agglomération de Nantes (nord-ouest de la France) qui compte près de 950 000 habitants. Le parc automobile associé a atteint 350 000 véhicules en 2016, avec un trafic routier plus élevé dans les zones périurbaines

éloignées (plus de 100 000 véhicules par jour sur certains tronçons de rocade) ou dans le centre-ville (AURAN, 2016). Le même véhicule instrumenté que lors des essais sur piste a été utilisé (pneus, méthodes et instruments de mesures identiques), et les conditions météorologiques étaient également proches de celles enregistrées lors des essais sur piste : temps clair avec des vents faibles (vitesse du vent inférieure à 7m/s) et pas de pluie la semaine précédente. La température et le pourcentage d'humidité relative de l'air variaient respectivement de 5°C à 20°C et de 50 % à 90 %. L'itinéraire parcouru est un circuit de 25 km (Figure 13) et regroupe plusieurs types de routes (routes de campagne, périphériques, autoroutes, rues métropolitaines, rues à vitesse limitée...), ce qui implique diverses situations de circulation (par exemple, des arrêts aux feux de circulation, le franchissement de ronds-points, le passage de carrefours, etc).

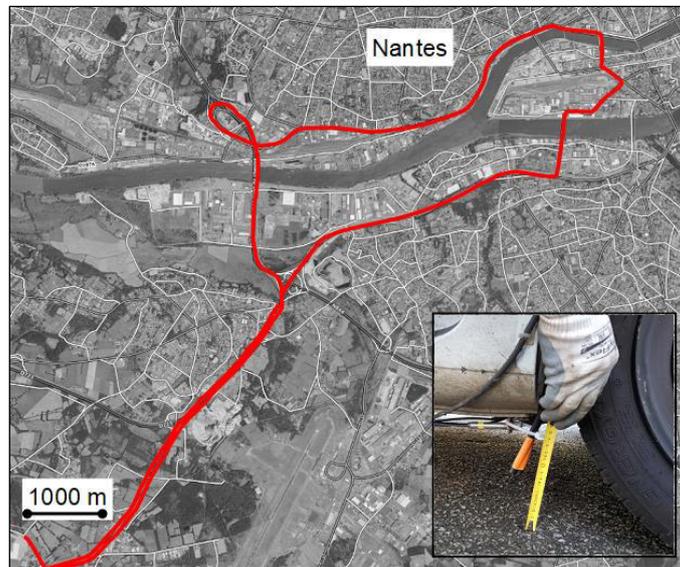


Figure 13 : Circuit routier de mesures embarquées sur route à Nantes

Les blancs atmosphériques intègrent la contamination locale de l'air par les émissions à l'échappement et les poussières de route remises en suspension par le trafic local. Dépendant de la densité du trafic routier et de l'état des routes, ils sont déterminés au niveau de chaque type de route, localement, en maintenant le véhicule à l'arrêt ou, lorsque cela n'est pas possible, à des vitesses inférieures à 10 km/h. Afin de maintenir une faible contribution des particules d'échappement provenant du trafic routier ambiant et de considérer la variation des conditions de circulation, les mesures sur route sont effectuées entre 11h et 17h. Bien que les situations de trafic intense ne puissent pas toujours être évitées dans les quartiers urbains, les mesures ont permis d'examiner la dynamique des émissions de PHE_{pneu} sur une large gamme de vitesses : de 0 (véhicule à l'arrêt) à plus de 90 km/h.

I.3. Mesures en bord de route

Les principaux objectifs scientifiques des études menées en bord de route étaient ici, d'une part d'évaluer l'impact des émissions du trafic routier sur la qualité de l'air au bord de la route et d'autre part de rendre compte de l'influence des émissions hors échappement. À ces fins, il s'agissait notamment de mettre en regard les caractéristiques physico-chimiques des particules collectées en bordure de route, à celles des particules collectées en laboratoire (émissions des freins) et sur piste ou route à l'aide du véhicule instrumenté (émissions du contact pneu-chaussée). Pour cela, deux campagnes de mesures et échantillonnages ont été réalisées (Tableau 6).

La première campagne a été réalisée en 2017, dans le cadre du projet CAPTATUS et au cours de mon stage de fin d'études au laboratoire LPCA à Dunkerque. Les mesures ont été faites sur trois sites différents (SP, SQ et R) avec deux stations installées simultanément sur chaque site (Tableau 6), l'une en amont et l'autre en aval de la chaussée par rapport aux vents de Nord dominants dans la région.

	Site	Lieu	Date	Fond atmosphérique	Stations
Campagne 1	SP	Saint Priest, Lyon	14/03/2017	Rural	- Aval - Amont
	SQ	Saint Quentin Fallavier	15/03/2017	Rural	- Aval - Amont
	R	Le rondeau, Grenoble	16/03/2017	Urbain	- Aval - Amont
Campagne 2	LC	Lyon centre	22/08/2018 23/08/2018	Urbain	- Amont
	LJ	Lyon Jean Jaurès	22/08/2018 23/08/2018	Urbain	-Aval

Tableau 6 : Tableau synthétique des campagnes de mesures réalisés (lieu, dates, type du fond atmosphérique et les types des stations installées)

Le site dit « Saint Priest » (SP) correspond à une aire de repos située sur l'autoroute A43, au nord-est de Lyon (Annexe 4). Elle est très peu fréquentée (moins de 5 véhicules par heure), ce qui en fait un site de roulage car très peu de véhicules freinent à cet endroit. La station « amont » caractéristique du bruit de fond a été installée au nord de la station, sur le parking du nouveau cimetière de Manissieux, à l'extrémité de l'allée des cervettes. La station Saint Priest « aval »,

sous les émissions du trafic routier par vent de Nord, est localisée au sud de la station, au début du chemin de terre qui donne sur le chemin de Mauguette.

Le second site sélectionné est le péage de « Saint Quentin Fallavier » (SQ) sur l'autoroute A43 (Annexe 4). Les véhicules sont obligés de ralentir fortement, voire de s'arrêter s'ils ne sont pas abonnés au télépéage, ce qui en fait un site idéal pour échantillonner les particules émises lors du freinage. Néanmoins, étant donné que tout arrêt est suivi d'une accélération, la contribution des émissions à l'échappement ne peut pas être négligée. La station localisée en amont du trafic autoroutier est située au nord de l'aire de péage, sur le parking d'un entrepôt récent pas encore mis en service en 2017. Cet entrepôt ne constitue donc pas une source potentielle de particules, n'ayant pas encore d'activité. Une station localisée au sud du site (Figure 14) est installée à l'extrémité du chemin qui mène à la société de péage (accès par la rue de Malacombe). Cette station, dite « aval », est bien dégagée et permet de s'y installer aisément.

Le site dit « Le rondeau » (R) est situé au sud de Grenoble, à l'embranchement de l'autoroute A480 et de la nationale N87 (Annexe 4). Il s'agit d'un lieu très fréquenté pour lequel des congestions sont régulièrement constatés en heures de pointe. Ainsi, il est qualifié de site de « freinage/accélération » lors de ces périodes et de site de « roulage » en dehors de ces périodes. La station « nord » du site du Rondeau amont est localisée en périphérie sud de Grenoble, au nord de la nationale N87, sur une route désaffectée parallèle à la rue Hilaire de Chardonnet. La station « aval » (Figure 14) est localisée juste à côté d'une station de mesure de l'association de surveillance de la qualité de l'air « Air Rhône Alpes ». Cette station de mesure surveille les polluants réglementés en continu et pourra donc nous apporter des données complémentaires qui permettront notamment de rendre compte de la représentativité de la journée de prélèvement par rapport au reste de l'année.



Figure 14 : Site Saint Quentin Fallavier dit « aval » (à gauche), et site le Rondeau dit « aval » (à droite)

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Sur chacun de ces sites, les paramètres météorologiques sont enregistrés au cours des campagnes et un anémomètre ultrasonique permet de rendre compte de la turbulence générée par la circulation automobile.

Une deuxième campagne de mesures a été réalisée en août 2018 sur deux sites d'études « instrumentés » simultanément (Tableau 6) : Un site caractéristique du bruit de fond urbain (Site « Lyon centre »), et un site sous influence directe du trafic routier (Site « Jaurès ») (Tableau 6). L'avantage de ces sites est qu'ils sont tous deux instrumentés par ATMO AURA, donc bien caractérisés et nous y disposons de données de qualité de l'air sur de longues périodes. Le site « Lyon centre » se trouve sur l'une des terrasses du bâtiment du « Grand Lyon », 20 rue du Lac, en retrait d'environ 50 mètres par rapport à cette rue et à environ 5 m d'altitude par rapport au niveau de la chaussée. Il s'agit donc d'une station caractéristique du fond urbain qui n'est pas sous l'influence directe des émissions du trafic routier. Le site « Jaurès » est situé au 41 avenue Jean Jaurès au centre de Lyon, à une distance d'environ 1100 m de la station Lyon centre (Figure 15). Il s'agit d'un site ayant un fond atmosphérique urbain, sous l'influence directe du trafic routier. Dans les deux cas (site « Lyon Centre » et « Lyon Jaurès »), l'instrumentation déployée a été adossée à la station de surveillance de la qualité de l'air ATMO.



Figure 15 : Le site « Jean Jaurès » à Lyon (campagne 2 de mesure d'Aout 2018)

Pour ces campagnes en bord de route, les mêmes instruments et méthodologies de prélèvement et mesure (détaillées dans la partie suivante) que ceux mis en œuvre lors des essais au laboratoire et sur piste ont été utilisés.

II. Instrumentation de mesures et d'échantillonnages

II.1. Analyse et contrôle de la qualité des mesures et prélèvements

S'agissant de particules atmosphériques, il est essentiel que les mesures et prélèvements réalisés soient isocinétiques. Un prélèvement est isocinétique lorsque la vitesse linéaire de l'air à l'extérieur de la buse de prélèvement (U_0) est égale à celle du courant d'air au point d'échantillonnage (U). Dans ce cas, toutes les particules s'écoulant vers l'entrée du point d'échantillonnage sont collectées de manière égale ($U=U_0$,

Figure 16). Si la vitesse de prélèvement est trop élevée ($U > U_0$), les particules lourdes peuvent entrer dans la conduite de prélèvement, même si la ligne d'écoulement sur laquelle elles se trouvent ne devrait pas passer par cette conduite, car cette ligne est déviée à l'intérieure de la veine (

Figure 16, au centre). Ainsi, trop de grosses particules sont collectées. Si au contraire, la vitesse de l'échantillonnage est trop faible ($U < U_0$), les particules lourdes ne suivent pas les lignes d'écoulement et finissent par contourner la conduite de prélèvement (

Figure 16, à droite). Ainsi, trop peu de grosses particules sont collectées. L'échantillonnage isocinétique est souvent sujet à des erreurs car il peut facilement être un échantillonnage super- ou sub-isocinétique. L'erreur de mesure qui en résulte est nettement plus élevée dans le cas d'un échantillonnage sub-isocinétique ($U < U_0$). Ceci est probable pour les expérimentations en laboratoire et avec le véhicule instrumenté car le flux d'entrée U_0 est variable en étant proportionnel à la vitesse du véhicule.

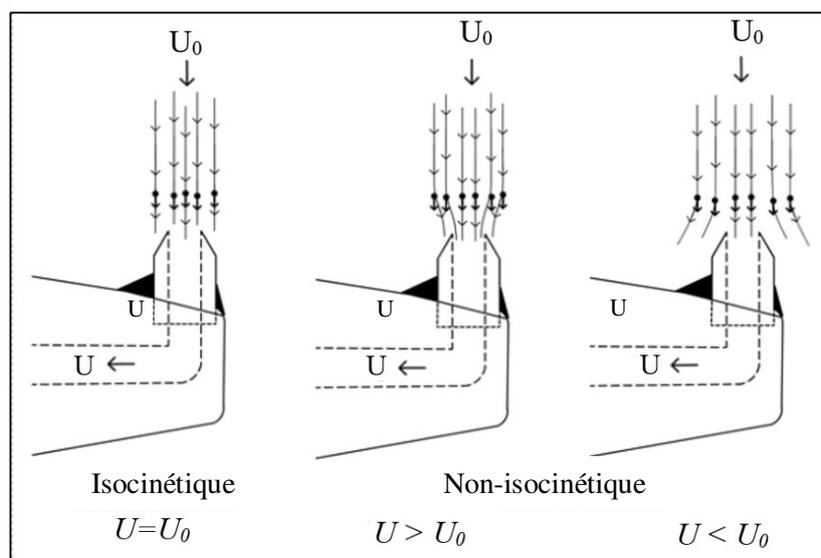


Figure 16 : Les types de prélèvement isocinétique et non-isocinétique

Les pertes d'échantillonnage sont intuitivement plus importantes pour les plus grosses particules ($d > 1 \mu\text{m}$). Cette déviation peut être estimée par le calcul. Par ailleurs, lorsque les lignes d'écoulement ne sont pas linéaires, ce qui est le cas lorsque l'entrée de la conduite n'est pas face au flux d'air extérieur, une dégradation de l'efficacité de collecte peut avoir lieu (Baron and Willeke; 2001). Dans ce contexte, nous avons ainsi étudié l'efficacité de collecte des particules selon le dispositif instrumental utilisé, qu'il soit installé en laboratoire en présence de soufflerie, sur le bord de route ou qu'il soit embarqué sur un véhicule à vitesse variable. Il est en effet important de vérifier que la conception de notre système de prélèvement permet d'obtenir des efficacités de collecte élevées, en particulier lorsque des quantifications en sont déduites (comme dans le cas des mesures embarquées).

L'efficacité d'aspiration (η) a été calculée en utilisant une approche empirique développée par Baron and Willeke (2001), dans un régime turbulent ($Re > 4 \times 10^3$) et où l'entrée d'échantillonnage est orientée à un angle θ par rapport aux courants d'air, en utilisant l'équation (Eq. 2) :

$$\eta = 1 + \left[\left(\frac{U_0}{U} \right) \cos\theta - 1 \right] \left[3Stk \sqrt{\frac{U}{U_0}} \right] \quad (\text{Eq. 2})$$

Où Stk est le nombre de Stokes, calculé pour une densité de particules de 1g.cm^{-3} pour les essais au laboratoire et une densité de 2g.cm^{-3} pour les essais embarqués et θ est l'angle entre l'entrée de l'échantillon et les courants d'air. Cet angle a été considéré égal à 53° et 75° pour les mesures réalisées respectivement en laboratoire et avec le véhicule instrumenté. Dans ce dernier cas, la vitesse d'air entrant (U_0) au point de mesure situé derrière le pneu est différente de la vitesse du véhicule (V) et est évaluée en utilisant la relation (Eq. 3) établie par (Kwak et al., 2013) :

$$U_0 = 0.18 \times V + 0.8448 \quad (\text{Eq. 3})$$

La vitesse d'air dans le conduit d'échantillonnage (U), a été évaluée en considérant la relation entre le diamètre interne des tuyaux (D_i) et le débit d'air des instruments (Q). Le tableau ci-dessous montre le calcul des efficacités d'aspiration estimées pour les particules dans la gamme de taille 1-10 μm et pour des vitesses de véhicule allant de 50 à 110 km/h.

Types de mesures	Mesures au laboratoire			Mesures embarquées		
	50	90	110	50	70	90
Vitesse du véhicule (km/h)	50	90	110	50	70	90
U_0 (m/s)	1.39	2.50	3.06	3.35	4.34	5.35
U (m/s)	6.63	6.63	6.63	3.32	3.32	3.32
η pour diamètre = 1 μm	1.000	1.000	1.000	0.997	0.994	0.989
η pour diamètre = 5 μm	1.000	0.995	0.988	0.928	0.892	0.867
η pour diamètre = 10 μm	0.996	0.949	0.908	0.715	0.639	0.603

Tableau 7: Le calcul des efficacités d'aspiration pour les particules dans la gamme de taille 1-10 μm pour différentes vitesses, des essais au laboratoire et des mesures embarquées

Nous pouvons conclure que l'efficacité de l'aspiration est proche de 100% pour les particules submicroniques, quelle que soit la vitesse du véhicule (y compris lorsque le véhicule est à l'arrêt et mesure le bruit de fond). Pour les particules plus grossières (5-10 μm), cette efficacité est légèrement moins bonne, surtout pour les particules de 10 μm pour lesquelles l'efficacité de l'aspiration est proche de 60% à 90 km/h lors des mesures embarquées, mais reste acceptable. Cette diminution relative de l'efficacité de collecte en fonction de la vitesse du véhicule, entre 50 et 90 km/h, est d'environ 10%. Ainsi, les données des mesures embarquées et au laboratoire pour les tailles <10 μm n'ont pas été corrigées. Certes, celles pour les particules les plus grosses (>5 μm) doivent être considérées comme indicatives en particulier à grande vitesse. La situation en terme d'efficacité d'aspiration est beaucoup plus favorable en bord de route dans la mesure où le matériel est immobile et que la vitesse du flux d'air libre (U_0) est faible, fixée par la vitesse du vent. Ainsi, une efficacité de collecte proche de 100% est obtenue pour toute particule de diamètre inférieure ou égal à 10 μm , dans les conditions météorologiques les plus courantes (vitesse du vent <3 m/s).

Passé la tête de prélèvement, l'influence de la longueur des tubes guidant les particules aux instruments sur les concentrations de particules mesurées a également été étudiée avant les campagnes d'échantillonnage. Le tuyau est un tube antistatique de 5 m de long maximum, avec un diamètre intérieur de 8 mm. Nos mesures ont montré que la perte relative de particules (en termes de diminution de la concentration en nombre) s'élève à 1,5%/m lorsque le tube est maintenu linéaire. La variation cumulée, pour la longueur totale du tube, du rapport entre les concentrations de particules fines et grossières était comprise entre $\approx 1\%$ et 3% . En conclusion, ces résultats ont montré que la perte de particules le long du tube est relativement homogène pour les particules fines par rapport aux particules grossières, et est limitée. Par conséquent, les

concentrations n'ont pas été corrigées pour tenir compte de cette perte considérée comme négligeable.

II.2. Instrumentation pour mesures granulométriques

II.2.1. Les compteurs de particules « OPC »

Un compteur de particules optique, appelé en anglais « Optical Particle Counter (OPC) », de la marque Grimm EDM 1.108 a été utilisé dans le cadre de nos expérimentations. Portable et léger, il permet de mesurer en temps réel de la concentration des particules ayant un diamètre optique compris entre 0,35 μm et 22,5 μm avec un pas de temps de 6 s. L'air est aspiré par une sonde isocinétique à l'aide d'une pompe de débit constant (1,2 litre/minute), puis passe dans la cellule de mesure. Lorsqu'une particule traverse le faisceau laser de cette cellule, elle produit une diffraction de la lumière qui est mesurée à un angle de 90° par une cellule photo-déetectrice et dont l'intensité dépend de sa taille. Un analyseur permet ensuite de classifier les particules selon leur taille. L'ensemble de l'air échantillonné passe finalement à travers un filtre, permettant éventuellement une analyse gravimétrique ou chimique de la poussière récoltée ultérieurement en laboratoire.

L'OPC a préalablement été calibré et vérifié chez un opérateur agréé avant chaque campagne de mesures, à l'aide de particules de dolomite (masse volumique égale à 2,8 g/cm^3). Les valeurs de concentrations massiques sont obtenues à partir des concentrations en nombre au moyen de deux hypothèses : la forme sphérique des particules (facteur de forme est égale à 1) et une densité égale à celle de dolomite prise comme référence de la poussière mesurée. Les limites de quantification (ou les résolutions) sont de 1 particule/L et 0,1 ng/L par canal de taille pour les concentrations en nombre de particules (PN), et en masse (PM), respectivement et les concentrations limites hautes atteignent 2×10^6 particules/L et 100 $\mu\text{g}/\text{L}$, respectivement. L'incertitude sur les mesures varie entre 3 et 15%.

II.2.2. L'impacteur en cascade à 13 étages « ELPI »

L'impacteur en cascade, appelé « Electrical Low Pressure Impactor » (ELPI), permet de mesurer la distribution granulométrique d'un aérosol en temps réel, avec une résolution temporelle de 1 s (Figure 17). Il fonctionne également à 10 ou 30 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ et possède 12 étages d'impaction en mode normal, plus un filtre terminal en mode « electrical filter stage ».

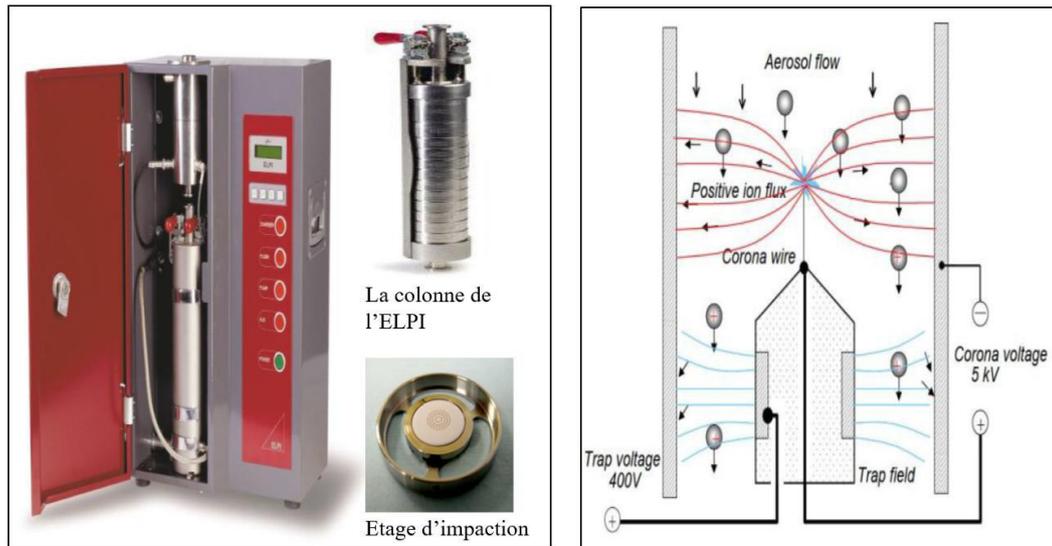


Figure 17 : L'impacteur en cascade à 13 étages ELPI et son principe de fonctionnement

Dans l'ELPI, le flux d'air passe en premier à travers un chargeur de polarité positive dans lequel les aérosols sont électriquement chargés par des ions produits par une décharge de corona (Figure 17). Une décharge de corona correspond à une ionisation d'un milieu grâce à un phénomène de décharge électrique partielle. Ce phénomène se produit lorsque le champ électrique à proximité d'un conducteur, souvent une pointe qui permet l'effet de pointes (champ électrique intense près d'un objet pointu), est assez fort pour provoquer une décharge électrique dans l'air ambiant et ainsi ioniser les molécules du milieu sans formation d'un arc électrique. Les particules sont ensuite classées en fonction de leur diamètre aérodynamique grâce à un dispositif inertiel qui les impacte sur divers étages d'impaction équipés de membranes, en fonction de leur taille. Les « membranes » sont isolées électriquement et sont reliées individuellement à un électromètre et un amplificateur de courant. La détection électrique se fait par comptage du nombre de charge sur chaque étage d'impaction et le courant mesuré pour chaque canal correspondant à chaque étage d'impaction est ainsi proportionnel au nombre de particules collectées. On obtient en temps réel la concentration en nombre des particules pour chaque canal (et donc pour différentes tailles aérodynamiques). La distribution granulométrique en masse est calculée à partir de celle en nombre, en supposant que les particules ont une forme sphérique et une densité égale à 1 g/cm^3 (Nosko and Olofsson, 2017b).

II.2.3. Le spectromètre « FMPS »

Le système de mesure rapide de la taille des particules à partir de leur mobilité électrique, appelé « Fast Mobility Particle Sizer (FMPS) » de la marque TSI 3091, mesure les particules dans une gamme de taille allant de 5,6 à 560 nm avec une résolution temporelle de 1 Hz. Le FMPS offre

une résolution à 32 canaux au total (16 canaux par décade). Il permet ainsi de mesurer la distribution granulométrique des nanoparticules en temps réel, ce qui offre la capacité unique de visualiser en dynamique les changements dans la distribution granulométrique.

En entrant dans le FMPS (Figure 18), le flux d'aérosols passe à travers un pré-impacteur qui élimine les particules au-dessus de la gamme de taille de l'instrument (zone A sur le schéma). Les particules arrivent ensuite dans la première partie de l'appareil où elles sont chargées positivement (zone B). La charge électrique des particules diffère selon leur taille aérodynamique. Ensuite, les particules entrent dans la région de calibration (zone C) qui est formée par un espace compris entre des électrodes de détection (isolées les unes des autres et reliées à un amplificateur de charge) et un cylindre qui est relié à une source de haute tension positive (qui forme l'électrode haute tension). Un champ électrique se forme entre les électrodes et le cylindre, et les particules chargées positivement sont repoussées par l'électrode haute tension vers les électrodes de détection. Les particules transfèrent leurs charges aux électrodes de détection, générant ainsi un courant qui dépend de la charge et donc du diamètre de la particule. Les données sont traitées en temps réel afin d'obtenir une distribution de tailles de particules par seconde.

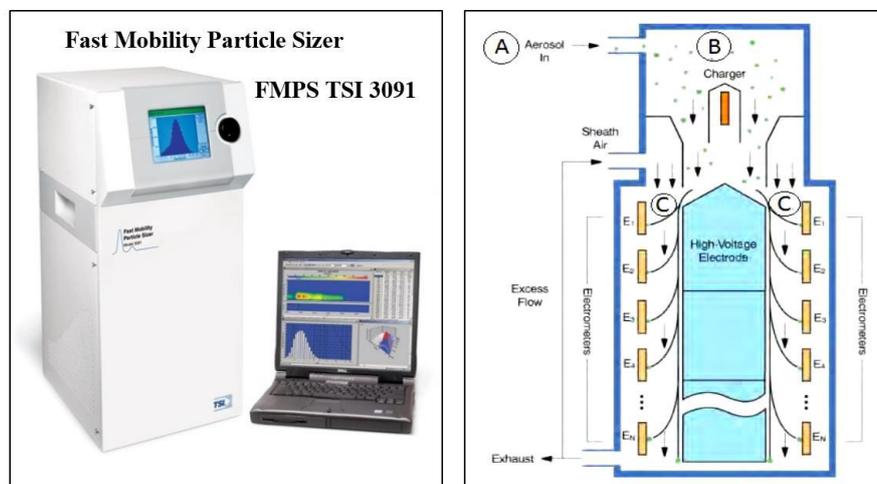


Figure 18 : Le spectromètre FMPS et son principe de fonctionnement

II.2.4. Inter-comparaison ELPI-FMPS

L'impacteur en cascade à 13 étages ELPI calcule des distributions granulométriques $dN/d\log D_p$ en classant les particules en fonction de leur diamètres aérodynamiques (7 nm – 10 μm). Le spectromètre FMPS, quant à lui, mesure des concentrations en nombre par cm^3 en classant les particules chargées en fonction de leurs diamètres de mobilité électrique (5,6 nm - 560 nm). Ces deux instruments ont été utilisés simultanément lors des expérimentations sur banc à

rouleau au laboratoire car le FMPS possède une meilleure résolution en taille sur la fraction ultrafine [5.6 – 560 nm] par rapport à l’ELPI (Tableau 8).

Gamme de taille	<50 nm			[50-100 nm]	[100-200 nm]	[200-500 nm]	>500 nm		
	D ₅₀ FMPS	6	7	8	52	108	221	523	
9		10	12	60	124	255			
14		17	19	70	143	294			
22		26	29	81	166	339			
34		39	45	93	191	453			
D ₅₀ ELPI	22			78	132	208	505	802	1273
	42					319	2004	3154	6408

Tableau 8 : Tableau comparatif entre les diamètres moyen D₅₀ (taille pour laquelle la fonction cumulative est égale à 50%) des gammes de taille commune des particules mesurées par l’ELPI et FMPS

La fusion des résultats des deux instruments nécessite de recouvrir les diamètres aérodynamiques (calculés pour des particules de densité égale à 1) aux diamètres de mobilité électrique (qui considèrent la densité réelle des particules). Cette étape nécessiterait de déterminer la masse volumique effective des particules et un ajustement des résultats serait alors nécessaire (Price et al., 2014). Néanmoins, la valeur de la masse volumique effective dépend fortement des propriétés optiques, dynamiques et chimiques des particules et bien que des méthodes pour la mesurer ont été développées dans la littérature, aucune n’est assez fiable pour être appliquée aux mesures en temps réel. C’est pourquoi les données des deux instruments (ELPI et FMPS) n’ont pas été fusionnées mais utilisées de manière complémentaire.

En revanche, il est intéressant de vérifier leur similarité, à savoir une même distribution granulométrique normalisée. En comparant des mesures réalisées simultanément sur la plage de recouvrement en taille, les résultats montrent que les modes de la distribution granulométrique obtenue avec l’ELPI coïncident avec ceux mesurés par le FMPS (Figure 19) : Le premier mode, correspondant à l’étage 1 de l’ELPI (diamètre entre 7-30 nm), est très large et englobe 12 canaux du FMPS (Tableau 8). La position précise de ce mode donnée par le FMPS se situe à un diamètre équivalent égal à 11 nm. Le second mode correspondant à l’étage 4 de l’ELPI (diamètre entre 104-168 nm) englobe 4 canaux du FMPS, et est situé à un diamètre moyen égale à 143 nm. Aussi, on remarque une surestimation du nombre de particules dans la gamme de taille nanométrique de l’ELPI, accompagnée d’une sous-estimation des particules plus grosses. Ces phénomènes de sur- et sous- estimations de l’ELPI ont déjà été signalés dans

la littérature et ont été attribués au rebond des particules d'un étage sur l'autre (Leskinen et al., 2012; Virtanen et al., 2010).

Enfin, les gammes de tailles relatives aux données des dispositifs ELPI et FMPS coïncident (Figure 19). Toutefois en raison des différences d'allure et de résolution des distributions granulométriques, nous avons choisi d'utiliser les deux jeux de données séparément ; ceci pour obtenir des informations complémentaires dans les gammes des particules nanométriques.

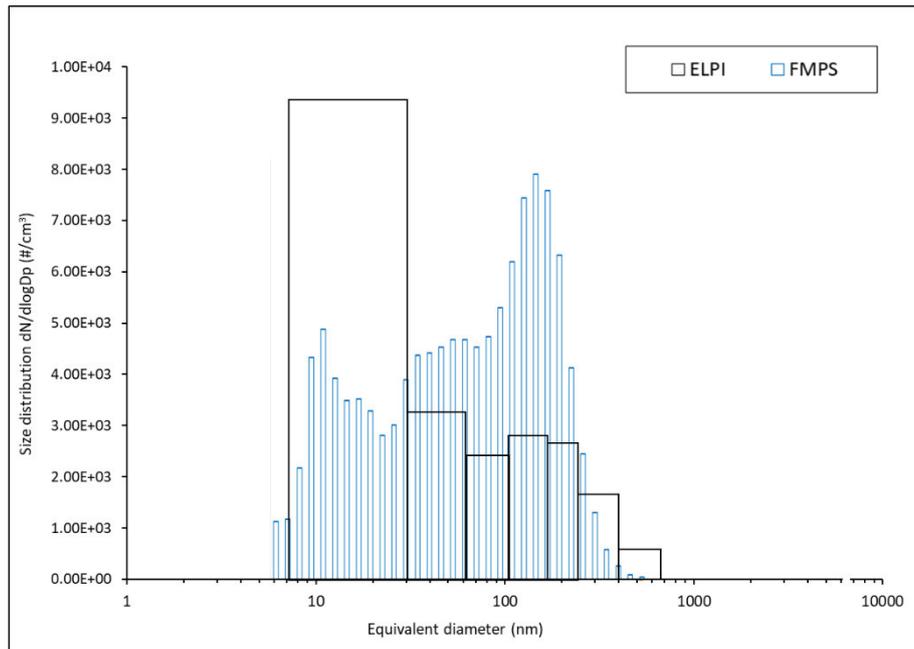


Figure 19 : comparaison entre les distributions granulométriques de l'ELPI et FMPS

Afin de pouvoir comparer aisément les profils granulométriques d'expérimentations pour lesquelles les quantités émises ne soient pas toujours semblables, les distributions granulométriques mesurées sont généralement normalisées par rapport au nombre ou à la masse totale de particules (somme de tous les canaux). Par ailleurs, le type de diamètre mesuré (diamètre aérodynamique ou diamètre de mobilité électrique) est indiqué sur chaque figure.

II.3. Méthodologie de prélèvement et d'analyse chimique

II.3.1. Les prélèvements de particules

Afin d'identifier la morphologie et la composition chimique des PHE lors des expérimentations en laboratoire, sur piste et route ou en bord de la route, des prélèvements ont été réalisés avec un impacteur en cascade à 3 étages. Comme pour l'ELPI, le principe de cet impacteur est fondé

sur les propriétés d'inertie des aérosols. Ces systèmes se basent sur le fait que les particules ayant une inertie supérieure à une certaine valeur limite ne suivent pas les lignes de courant de l'air échantillonné mais viennent s'impacter sur le substrat de collecte. Un étage d'impaction est ainsi constitué d'une plaque d'accélération et d'une plaque d'impaction. La plaque d'accélération possède un orifice dirigeant un jet d'air à haute vitesse contre la plaque d'impaction. On aura alors une impaction des particules de diamètre aérodynamique supérieure à un certain diamètre dit « de coupure » correspondant à une efficacité de collecte de 50%. Les particules de diamètre plus petit et de vitesse plus élevée, vont continuer leur trajectoire jusqu'aux étages suivants. Comme les particules ne sont pas toutes sphériques et n'ont pas toutes la même densité, il est parfois difficile de définir la taille d'une particule. C'est pourquoi on utilise la notion de diamètre aérodynamique. Un diamètre aérodynamique égal à $10\ \mu\text{m}$ signifie que la particule se meut dans un gaz comme une sphère de densité de $1\ \text{g/cm}^3$ et de diamètre de $10\ \mu\text{m}$. Trois étages d'accélération sont présents dans l'impacteur en cascade utilisé lors de nos expérimentations au laboratoire (Figure 20) : le premier étage permet de récupérer les particules ayant un diamètre aérodynamique supérieur à $10\ \mu\text{m}$, le second celles d'un diamètre aérodynamique compris entre 10 et $1,0\ \mu\text{m}$ et le troisième celles comprises entre $1,0$ et $0,1\ \mu\text{m}$.

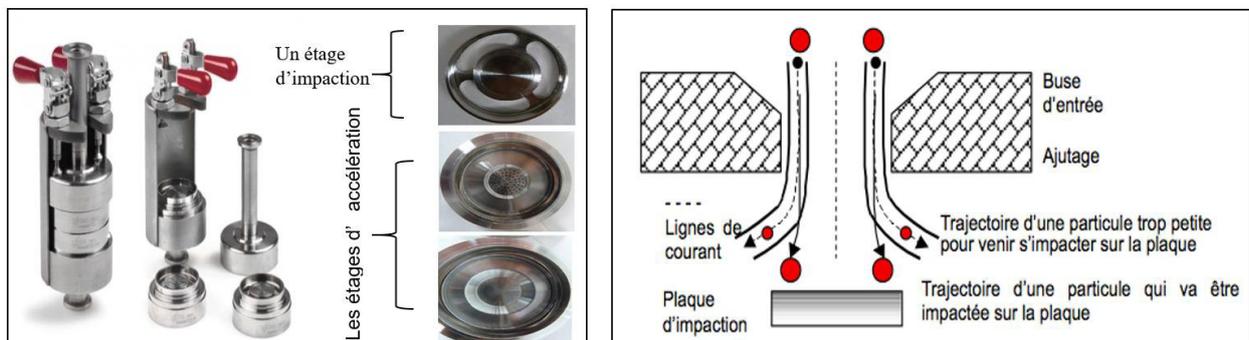


Figure 20 : L'impacteur en cascade à 3 étages (à gauche) utilisé pour les prélèvements des particules et son principe de fonctionnement (à droite)

Un préleveur de nanoparticules (MPS®, Ecomesure) a été également utilisé pour des prélèvements au bord de route lors de la campagne de mesures de 2017. Il a été développé par l'INERIS (Institut National de l'Environnement industriel et des RISques) afin de proposer un appareil portable, simple et économique pour la collecte et l'analyse de particules (R'mili et al., 2013). Ce dispositif portable permet de prélever les micro et nanoparticules dans l'air (de $1\ \text{nm}$ à $1\ \mu\text{m}$), à faible débit ($2\ \text{L/min}$), sur une grille percée jouant le rôle de filtre et directement exploitable par microscopie électronique. Cet échantillonneur permet ainsi la collecte de nanoparticules avec une grande efficacité (de l'ordre de $18\ \%$ pour des particules de $30\ \text{nm}$),

c'est pourquoi il est utilisé en complément des prélèvements réalisés par l'impacteur Dekati 3 étages, pour l'observation spécifique des nanoparticules.

Un impacteur SIOUTAS, de plus faible débit (9 L/min) que celui du DEKATI (28 L/Min), a été également utilisé pour réaliser des prélèvements lors de la campagne de mesures au bord de la route de 2018, à destination de la microscopie analytique (MEB-EDX). En effet, cet impacteur permet de réaliser des prélèvements peu chargés de manière à pouvoir observer les particules individuelles (sans recouvrement avec d'autres). Il s'agit d'un impacteur à 3 étages dont les diamètres de coupure sont respectivement de 2,5, 1,0 et 0,25 μm . Un récapitulatif des différents préleveurs utilisés est présenté dans le Tableau 9.

Préleveur	Débit	Gamme de taille
Impacteur DEKATI	28 L/min	0,1-1 μm 1-10 μm >10 μm
MPS	2 L/min	0,001-1 μm
SIOUTAS	9 L/min	0,25-1 μm 1-2,5 μm >2,5 μm

Tableau 9 : Tableau récapitulatif des différents préleveurs de particules utilisés pour les campagnes au bord de route

Deux types de prélèvements ont été effectués avec les impacteurs en cascade : des prélèvements sur membranes en polycarbonate à des fins d'analyses chimiques (métaux traces et fraction ionique hydrosoluble) et d'autres sur grilles TEM en nickel (Agar®, 200 mesh with carbon film) à des fins d'observations et d'analyses élémentaires par microscopie analytique (Figure 21). Ces grilles permettront d'observer les particules collectées en microscopie électronique par transmission et d'obtenir des spectres EDX sans interférence avec le carbone ou l'oxygène (le film de carbone émet un signal RX très faible lors de son bombardement électronique). L'utilisation des grilles en Nickel est basée sur le fait que cet élément n'est pas, à l'heure actuelle et à notre connaissance, considéré comme traceur des PHE. Les étages de prélèvement (plaques d'impaction) sont ainsi équipées des membranes en polycarbonate ("Nuclepore Track-Etch®", no hole) de 25 mm de diamètre, sur lesquelles sont fixées les grilles TEM (Figure 21).



Figure 21 : Les supports de collecte utilisés: les membranes en polycarbonate et des grilles TEM fixées au-dessus (à gauche), et les pastilles adhésives en carbone (à droite)

Des pastilles en carbone (Spectrotabs®, Agar, 25mm diam.), adhésives sur leur 2 faces, ont été parfois utilisées comme supports de collecte de particules (Figure 21) pour des prélèvements supplémentaires lors des expérimentations au laboratoire et sur piste d'essais. Ces pastilles sont collées directement sur une surface en face de la source des émissions de particules (prélèvement passif sans pompe). L'observation de ces prélèvements passifs montre que ce sont majoritairement des grosses particules de taille micrométrique qui y sont collectées. Ils ont alors servi à avoir une première idée de leur forme et de leur composition chimique (éléments majeurs autres que le carbone) par microscopie électronique.

Le tableau ci-dessous résume la stratégie d'échantillonnage ainsi que le préleveur utilisé pour chaque expérimentation :

Lieu/type des mesures	DEKATI 3 étages	MPS	Sioutas	Grilles TEM	Pastilles carbone	Temps de collecte
En laboratoire	x			x	x	Quelques minutes
Sur piste	x			x	x	Quelques minutes
Sur la route	x			x	x	40min
En bord de route en 2017	x	x		x		1h
En bord de route en 2018			x	x		de 2 h à 8h

Tableau 10 : Récapitulatif de l'instrumentation de prélèvement utilisée dans les différents milieux d'étude

II.3.2. L'analyse chimique des particules

L'analyse chimique des particules collectées lors des différentes expérimentations a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) couplée à la microanalyse par dispersion des rayons X en Energie (EDX). Dans le cadre des travaux de cette thèse, le microscope principalement utilisé pour cette étude est un microscope à effet de champ JEOL FEG-SEM JSM-7100F du laboratoire LPCA à Dunkerque (Figure 22). Il est équipé de 3 détecteurs EDX (fenêtre ultramince de 30 mm² chacun, avec une résolution de 128 eV sur la raie K α du Mn) permettant l'analyse des éléments dont le numéro atomique est supérieur au bore ($Z \geq 5$). L'analyse automatisée des particules a été réalisée à l'aide du système commercial Esprit 2.0 (Bruker®). Les conditions d'acquisition spectrale sont les suivantes : distance de travail de 10 mm ; tension d'accélération de 15 kV ; courant de sonde de 300 pA ; temps d'acquisition spectrale de 20 sec par particule.

Quelques analyses complémentaires de particules de freins (chapitre 3) ont été réalisées par MEB-EDX (JEOL JSM-6010LV) par la société MINAPATH à Lyon. Les conditions expérimentales propres à ces analyses sont les suivantes : distance de travail: WD = 12 mm ; intensité: 20,0 kV; taille spot SS73; Pression P = 20 Pa; grossissement x1000. Environ 1000 particules par échantillons ont été analysées automatiquement par le logiciel INCA® (Oxford).

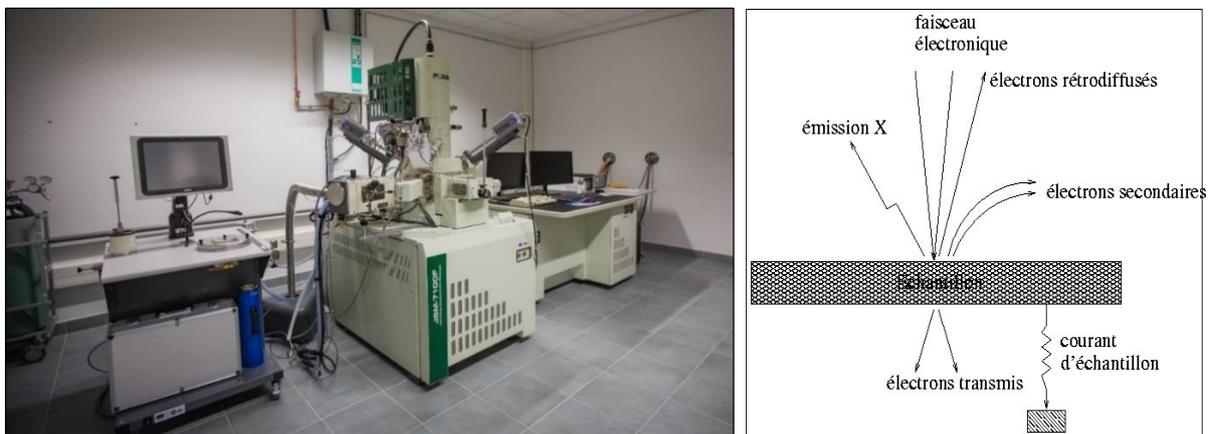


Figure 22: Le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la dispersion d'énergie des rayons X (MEB-EDX)

De manière générale, le MEB est utilisé pour étudier la taille et la morphologie des particules avec une résolution pouvant atteindre 1,2 nm à 30 kV pour le JEOL JSM 7100F. La composition chimique des particules est obtenue par la collecte des rayons X émis (microanalyse X). En effet, en microscopie électronique à balayage, un faisceau d'électrons incident de quelques dizaines de kilovolts balaye la surface de l'échantillon qui réémet tout un spectre de particules et de rayonnement : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, et rayons X. La détection

(synchronisée avec le balayage du faisceau primaire) de ces différentes particules ou rayonnement permet d'obtenir une image de la surface de l'échantillon, les informations apportées par cette image dépendant de l'émission détectée.

Lors d'une collision entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome cible, provoquant l'éjection de ce dernier (appelé électron secondaire) (Figure 22). Les électrons secondaires ont une faible énergie (inférieure à 50 eV), sont émis en très grand nombre et apportent une information topographique sur l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de la collision quasi élastique des électrons du faisceau primaire avec les noyaux des atomes en surface de l'échantillon. Ces électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ils ont donc une énergie proche de l'énergie du faisceau primaire et ont une profondeur d'échappement de l'ordre de 100 nm. Ils apportent une information chimique, la brillance de l'image étant liée à la densité électronique de l'échantillon observé. Le bombardement de la surface d'un échantillon par des électrons primaires de haute énergie conduit également à l'émission de rayons X, dont la longueur d'onde est caractéristique des atomes cibles. En effet, une interaction inélastique avec émission d'un électron conduit à l'ionisation de l'atome alors excité. Il peut ensuite se désexciter par émission de rayons X (spectre de raies) dont l'énergie est caractéristique de l'élément chimique concerné. En effet, chaque émission correspond à une transition électronique entre les différents niveaux énergétiques de l'atome. Le traitement des signaux X permet de trier les photons par énergie, d'attribuer chaque photon détecté à un élément chimique (analyse qualitative) mais aussi de compter les photons en fonction de leur énergie (en eV). Il est donc possible de procéder à une analyse chimique quantitative localisée de la surface d'un échantillon. Il faut noter que les photons X de trop basse énergie ne peuvent être détectés, l'analyse EDX ne prend donc pas en compte les éléments à petit numéro atomique (H, He, Li, Be). L'EDX aboutit à une analyse quantitative pour des échantillons plans polis et à une analyse semi-quantitative pour des échantillons rugueux tels que des particules déposées sur un substrat (quantification par la méthode PhiRoZ).

II.3.3. Le traitement statistique des données

Afin d'obtenir une bonne représentativité des masses d'air échantillonnées, plusieurs centaines de particules par étage d'impaction sont analysées par MEB-EDX automatisée.

Les données sont alors qualifiées en passant en revue les images brutes et binaires de tous les champs analysés afin de s'assurer que la détection automatique des particules a été réalisée

correctement. Les spectres correspondant à des artefacts (pixels identifiés comme particules alors qu'ils n'en sont pas) sont alors écartés du jeu de données. Les données sont ensuite compilées sous forme d'un fichier Excel en vue d'une exploitation statistique réalisée sur la base des pourcentages atomiques des particules. Les éléments chimiques dont la teneur est inférieure à 0.1% quelle que soit la particule du jeu de donnée considérée sont écartés et les pourcentages atomiques sont normalisés sans ces éléments. Une vérification, au fur et à mesure, du rapport signal/bruit des spectres a été également réalisée et un ajustement a été fait quand cela paraît nécessaire afin d'améliorer ce rapport.

Une grande base de données est ainsi obtenue (chaque ligne correspond à une particule et chaque colonne à un élément chimique ou à un paramètre morphologique ou de taille), ce qui nécessite une exploitation statistique réalisée avec le logiciel R et notamment le package factoMinerR. Ce dernier contient plusieurs méthodes d'analyse des données, dont la Classification Hiérarchique sur Composantes Principales (HCPC) utilisée ici considérant la composition élémentaire des particules. Le carbone et l'oxygène sont deux éléments présents en fortes concentrations dans les particules collectées, et pour que ces éléments ne soient pas structurants dans la classification, ils n'ont pas été considérés lors de l'étape de classification (normalisation des données sans C et O).

Cette méthode de classification fournit principalement des représentations synthétiques d'objets correspondant aux lignes et aux colonnes d'un tableau numérique. Le mode emblématique de représentation d'un ensemble d'objets est un nuage de points (chaque point est un objet, ici une particule) évoluant dans un espace euclidien (Figure 23), le terme euclidien signifiant ici que les distances entre les points s'interprètent en termes de ressemblance ou corrélation. Un autre mode de représentation d'un ensemble d'objets, qui met en évidence les parentés entre eux (ressemblance ou corrélation) est l'arbre hiérarchique (Figure 23). Pour construire cet arbre, les individus (ici les particules) sont classés selon leurs ressemblances qui peuvent être définies soit avec la plus petite distance entre les deux éléments, soit la distance de chaque élément par rapport au centre de gravité de l'ensemble des individus ou encore par rapport au centre d'inertie prenant en compte le poids de chaque groupe. La construction de cette hiérarchie suit une méthode ascendante qui consiste, à chaque pas, à regrouper deux groupes d'éléments en maximisant la qualité de la partition obtenue. Ainsi, les individus dans une même classe sont homogènes alors qu'ils diffèrent d'une classe à autre. Bien que construite de façon ascendante, une hiérarchie est analysée de façon descendante. La fonction Classification Hiérarchiques sur Composantes Principales (HCPC) met en œuvre cette analyse, après avoir construit la

hiérarchie, et propose un niveau de coupure optimal qu'on pourra modifier selon la partition des classes la plus intéressante qu'on peut obtenir.

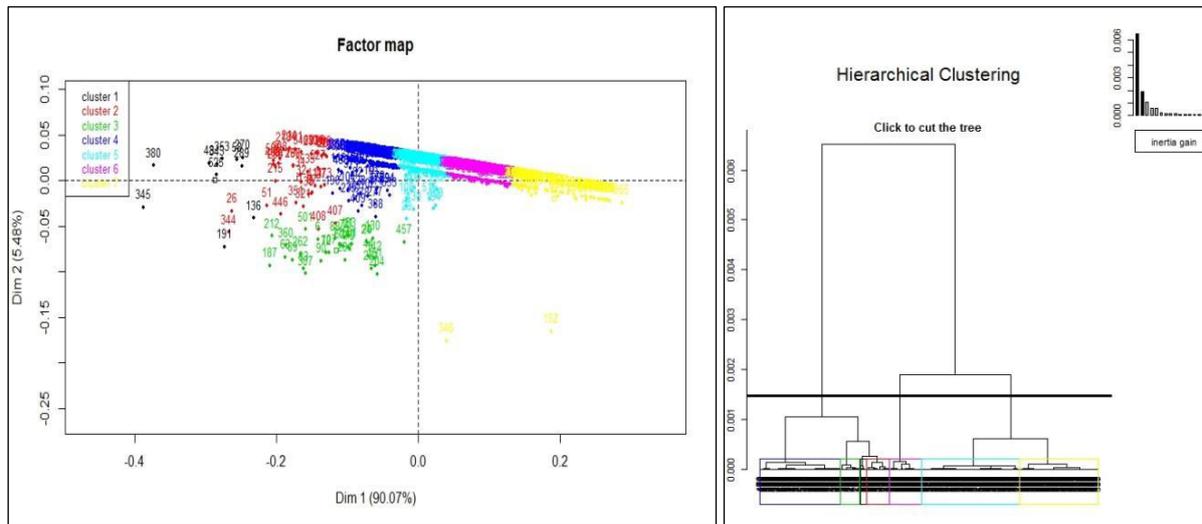


Figure 23 : Le traitement statistique avec R

L'optimisation de la coupure de l'arbre hiérarchique permettra de classer les données (ici les particules) sur un nombre de « clusters » choisi par l'utilisateur. Chaque cluster est alors caractérisé par certains éléments chimiques qui sont majoritaires et spécifiques de ce cluster. Ces éléments peuvent donner une indication des sources d'émission des particules classifiées dans ce cluster. Si la classification, qui est le résultat d'un calcul purement mathématique, ne présente pas un intérêt environnemental, il est possible d'optimiser la coupure de l'arbre. Le résultat final du logiciel, est une répartition des données sur un nombre de clusters ayant des proportions différentes.

Après classification, chaque spectre d'un même cluster est passé en revue afin de s'assurer de la cohérence environnementale du classement statistique, puis les spectres d'un même cluster sont sommés aboutissant à un spectre « somme » par cluster, ceci afin d'améliorer le rapport signal sur bruit et de pouvoir ainsi quantifier avec précision les éléments mineurs associés au cluster. Un traitement de ces résultats est ensuite fait afin de pouvoir déduire les conclusions relatives à la composition chimique, la taille, la morphologie des particules et leurs proportions relatives.

Chapitre 3 : Les particules d'usure des freins

Les caractéristiques physico-chimiques (distributions granulométriques et leur composition chimique) des particules émises par le système de freinage (ensemble plaquettes + disque) ont été étudiées en laboratoire à l'aide d'un banc à rouleau. Ces caractéristiques, notamment la distribution en taille des émissions, peuvent varier en fonction de plusieurs paramètres dont certains sont liés. L'objectif de ce chapitre est donc d'identifier ces paramètres clés et d'étudier leurs effets sur la concentration et la granulométrie des particules d'usure des freins (PHE_{frein}).

I. Analyse granulométrique des particules d'usure des freins

I.1. Les distributions granulométriques à la source pour le profil de freinage « urbain »

I.1.1. Le profil granulométrique

En milieu urbain, les situations d'émission de particules associées aux freinages sont nombreuses en raison, entre autres, de la congestion du trafic routier à certaines heures, de la diversité et de la densité du réseau routier, des interactions avec les autres véhicules et de la présence de nombreux équipements routiers (feux de circulations et panneaux de signalisation). Par conséquent, l'usure des freins y représente une source majeure de particules contribuant jusqu'à près de 55 % du total des émissions de PM_{10} (Bukowiecki et al., 2010). Dans ce contexte, on s'est intéressé tout d'abord à l'études des PHE_{frein} émises lors des profils de freinage de type urbain (profil présenté dans le chapitre 2).

La distribution granulométrique en nombre observée sur la gamme de taille [0.007-10 μm] est bimodale (Figure 24) avec un mode d'accumulation centré sur un diamètre aérodynamique d'environ 200 nm, et un deuxième mode grossier centré sur environ 2 μm . Les mesures FMPS confirment l'existence du mode d'accumulation identifiés au moyen du dispositif ELPI, précisant qu'il est centré sur un diamètre $d=191.1$ nm.

Il est cependant légitime de se demander si les granulométries en nombre obtenues pourraient varier en fonction des conditions de conduites simulées ou des plaquettes de frein utilisées. Wahlström et al., (2010a) ont mesuré les particules des freins sur un banc d'essais au laboratoire pour des freinages doux (à une vitesse de 55 km/h) et ont trouvé une distribution granulométrique en nombre bimodale avec deux pics situés à 280 nm et 350 nm, pour différents

types de plaquettes des freins. Une autre étude plus ancienne de (Mosleh et al., 2004), effectuée également en conditions contrôlées, a eu pour objectif de tester différentes vitesses et pressions de contact entre les plaquettes et le disque de freins. Cette étude confirme qu'à faible vitesse, les particules d'usure des freins ont une distribution granulométrique en nombre bimodale : un premier pic constant vers 350 nm et un deuxième pic appartenant au mode grossier ; ayant un diamètre entre 1 et 10 μm qui varie avec la pression du contact. Le pic relatif au mode grossier se situe à un diamètre égal à 2-3 μm , lorsque la pression du contact est égale à 0.125 MPa et 0.75 MPa pour des freinages continus et discontinus, respectivement. Sanders et al., (2003a) confirment également la présence de ce mode grossier, avec un pic vers 1-2 μm , pour des freinages de type urbain et pour différents types des plaquettes des freins testés. On peut donc conclure que les particules de freins émises lors de freinages de type urbain appartiennent simultanément aux modes fin et grossier.

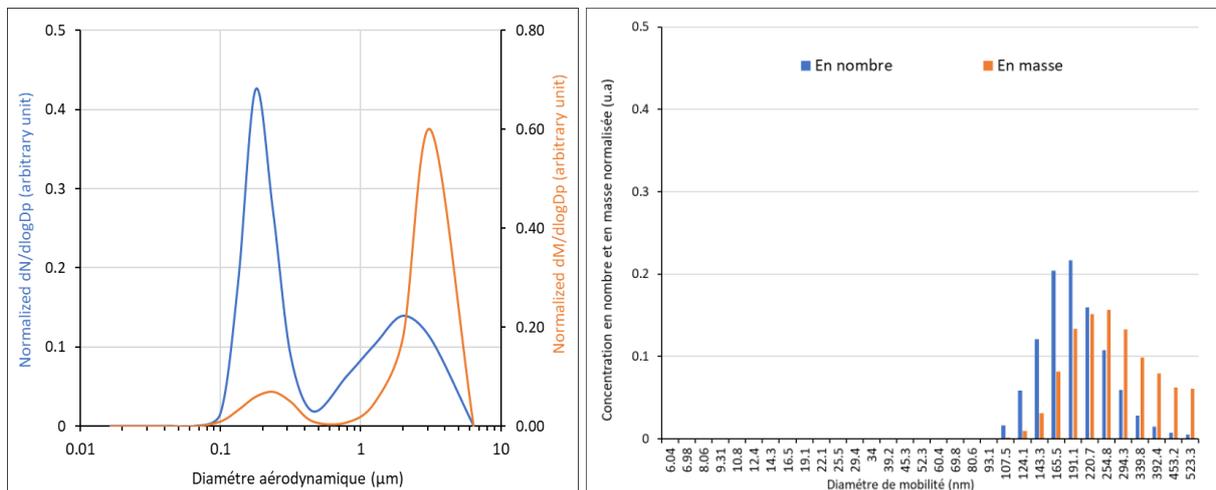


Figure 24 :Distributions granulométriques pondérées en nombre et en masse des PHE_{frein} (profil de freinage de type urbain) obtenues avec l'ELPI (à gauche) et avec le FMPS (à droite)

Cependant, dans plusieurs autres études effectuées sur un banc d'essais, les PHE_{frein} ont été trouvées non seulement dans le mode fin et grossier mais également dans le mode ultrafin (diamètre < 100 nm) (Garg et al., 2000; Kukutschová et al., 2011), l'émission de nanoparticules, ayant un diamètre <30 nm, serait déclenchée sous certaines conditions, notamment lorsque la température des freins atteint une certaine valeur critique (Oleksii Nosko et al., 2015; Namgung et al., 2016; Nosko and Olofsson, 2017a).

La distribution granulométrique en masse observée lors de notre profil de freinage de type urbain est également bimodale (Figure 24) avec un mode d'accumulation dans la gamme de taille 200-300 nm, et un mode grossier qui se situe dans la gamme de taille 2.5-4 μm . Les

mesures FMPS confirment également l'existence du mode d'accumulation identifié au moyen du dispositif ELPI, centré sur un diamètre de mobilité électrique $d=254.8$ nm.

Dans la littérature, les distributions granulométriques massiques des PHE_{frein} , sont généralement unimodales, avec un pic appartenant au mode grossier qui varie entre 2 et 6 μm , en fonction du type des plaquettes des freins testées et des conditions de tests (Harrison et al., 2012; Iijima et al., 2007; Kukutschová et al., 2011; Kwak et al., 2013; Sanders et al., 2003). Le mode d'accumulation massique que nous avons observé vers 250 nm (Figure 24) est absent, à notre connaissance, des études antérieures. Ceci peut s'expliquer d'une part par la limite de détection des instruments utilisés, comme par exemple dans l'étude de (Kwak et al., 2013), qui ont utilisé un spectromètre APS qui mesure les particules dans la gamme de taille 0.5-20 μm . D'autre part, une explication possible pourrait être la différence des protocoles expérimentaux, comme le type de cycles de conduites, la simulation des séquences de décélération et l'utilisation d'un système de freinage isolé ou monté sur un véhicule. Certaines études ont de plus montré que l'émergence d'un mode d'accumulation dépend de la variation de la température du système de freinage (Alemani et al., 2016). Ceci suggère que la génération des particules fines, ayant un diamètre $<1\mu\text{m}$, est liée à la température de l'interface plaquettes/disque des freins.

Dans ce contexte, on peut donc conclure que les particules de freins mesurées sur banc à rouleau lors de freinages de type urbain appartiennent aux modes fin et grossier, mais la température des freins pourrait être un paramètre expliquant des distributions granulométriques sensiblement différentes selon les études réalisées. Cette température de frein est fortement liée à l'accumulation de freinages en un temps réduit. L'objectif du paragraphe suivant est donc d'étudier l'effet de cette accumulation (ou succession) sur la granulométrie des particules émises par l'usure des freins.

I.1.2. Effet de la succession des freinages sur la granulométrie des émissions

La distribution granulométrique des PHE_{frein} peut varier en fonction de plusieurs paramètres et notamment des conditions de conduites. Dans les milieux urbains, ces conditions sont très dépendantes du comportement du conducteur et influent sur la vitesse du véhicule mais aussi la fréquence des décélérations, des arrêts et des redémarrages. Notre objectif, dans cette partie du manuscrit, est d'étudier l'effet de la succession des freinages sur la variation de la granulométrie des particules en prêtant notamment attention à la température des freins qui pourrait être un paramètre déterminant. Pour ces essais, le même profil de freinage urbain est

utilisé que précédemment, donc les intensités de freinages sont faibles ($<1.5 \text{ m/s}^2$), mais afin d'étudier l'effet de la montée en température du système de freinage, la durée cumulée des freinages est prolongée de l'ordre de 15 minutes en répétant une fois le profil, sans pause. Une première réalisation du profil (urbain 1) est donc immédiatement suivie d'une seconde réalisation (urbain 2).

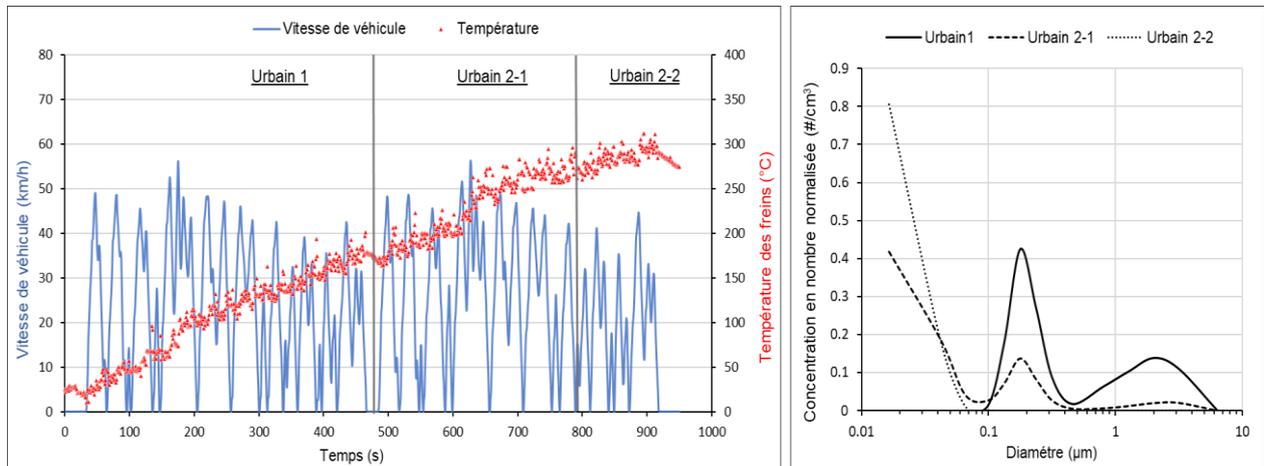


Figure 25 : Effet de la fréquence de freinage et la température des freins sur la granulométrie des émissions de PHE_{frein} (profils de freinage urbains)

Le panneau de gauche de la Figure 25 montre en rouge la variation de la température des freins au cours de l'expérimentation et en bleu celle de la vitesse du véhicule. L'évolution de la distribution granulométrique en nombre des particules est aussi étudiée sur 3 périodes : le profil « Urbain 1 » et deux parties du profil urbain 2 nommées ici « Urbain 2-1 » et « Urbain 2-2 » (Figure 25). Le changement du profil de la distribution a été considéré pour cette division. On constate que la température des freins augmente continuellement, atteignant 160°C à la fin du « Urbain 1 » et 300°C à la fin du « Urbain 2 ». En effet, plus le système de freinage est sollicité, plus le frottement de la zone de contact sur le disque augmente. Ce frottement absorbe l'énergie cinétique de la roue pour la transformer en énergie calorifique, d'où l'augmentation de la température des freins. On peut donc conclure que la granulométrie des PHE_{frein} dépend fortement de la température des freins, et par conséquent de la succession et durée de freinages.

La distribution granulométrique en nombre des particules émises par l'usure des freins évolue au cours de l'expérimentation (Figure 25). La distribution bimodale associée au profil « urbain 1 », comme discutée dans la partie précédente, contient un mode centré autour d'un diamètre d'environ 200 nm et un deuxième mode grossier vers 2 µm. Au fur et à mesure que les freinages se succèdent, la distribution granulométrique évolue avec l'émergence de particules ultrafines (profil urbain 2-1). Cette génération des nanoparticules (diamètre inférieur à 30 nm) est

déclenchée lorsque la température des freins atteint une valeur d'environ 160°C, c'est-à-dire après environ 14 freinages successives (profil Urbain 2-1). La température continue ensuite à augmenter en poursuivant les freinages et atteint une valeur critique d'environ 250°C au-delà de laquelle on constate la formation prépondérante des nanoparticules. Cela conduit alors à une distribution granulométrique qui devient unimodale : un unique pic se situant à un diamètre aérodynamique inférieur à 30 nm (profil urbain 2-2).

Dans le même contexte, (Nosko and Olofsson, 2017a) ont comparé entre la distribution granulométrique des PHE_{frein} après 10 et 60 minutes de freinages ; ils ont constaté qu'au début, seulement un pic centré à un diamètre d'environ 165 nm apparaît, et qu'à la fin une prédominance significative des nanoparticules (pic à 11-29 nm) a été observée, lorsque la température des freins atteint 185°C. Au début du cycle des freinages, les particules d'usure sont générées par la friction mécanique due au contact entre les plaquettes et le disque des freins (Namgung et al., 2016). Ces particules, fraîchement émises, appartiennent principalement au mode fin, alors que le mode grossier est, probablement, essentiellement formé de particules d'usure, du mode fin, agglomérées. L'émission des particules fines ayant un diamètre d'environ 200 nm formées par la friction mécanique des freins a été également constatée dans les études de (Namgung et al., 2016, 2017) réalisées à l'aide d'un banc dynamométrique et pour des vitesses de 25, 50 et 100 km/h.

Par contre, nos résultats montrent que les nanoparticules (ayant un diamètre d'environ 10 nm) ne sont pas générées initialement, mais lorsque les freins atteignent une température seuil de 160°C qui correspond probablement à une dégradation thermique des matériaux de la plaquette de frein. Ces résultats peuvent être comparés à l'étude récente de (Chasapidis et al., 2018), effectuée également sur un banc à rouleau. Les auteurs ont observé un mode d'émission centré sur 1.5 μm pour des températures $<100^\circ\text{C}$, puis un second mode apparaît vers 200 nm lorsque la température dépasse cette valeur. La valeur critique de la température, pour différents types des freins testés, a été trouvée comprise entre 165-190 °C (Alemani et al., 2016). Ce seuil de température, dépend très probablement à la fois des caractéristiques des plaquettes de frein, de la force des freinages et des techniques de mesure de la température (Alemani et al., 2016; Nosko and Olofsson, 2017a).

En conclusion, on peut affirmer que le profil granulométrique des PHE_{frein} varie selon la température de l'interface plaquettes/disque des freins. Il existe une température seuil en dessous de laquelle la génération par friction de particules fines et grossières est prépondérante, avec un mode centré sur respectivement 200 nm et 2 μm . Au-delà de ce seuil de température,

des nanoparticules sont générées par dégradation thermique des matériaux de la plaquette de frein.

I.2. Effet de la fréquence de freinages sur la concentration des émissions

L'objectif de ce paragraphe est de suivre l'évolution de la température des freins et de la concentration totale des particules émises lors de différents freinages. Pour ces expérimentations, les séquences de freinage choisies (U) et (P), sont extraites des profils de freinage urbain, et périurbain, respectivement (Figure 26). La séquence (U) est répétée trois fois avec une pause de 100 secondes entre elles alors que la séquence (P) est répétée, dans un premier temps, deux fois avec une pause (P1), puis dans un second temps, trois fois sans pause (P2). Ceci permettra d'étudier l'effet de la fréquence de freinage pour une durée d'environ 380 secondes, sur la température des freins et par conséquent sur la concentration totale des particules.

La Figure 26 montre l'évolution des concentrations totales mesurées avec le FMPS et/ou l'ELPI correspondant aux gammes de taille 6-500 nm et 0.007-10 μm et respectivement. La concentration des particules commence à augmenter au cours des décélérations et le pic de concentration, correspondant au maximum des émissions, apparaît à la fin de chaque séquence de freinage (séquences U et P1). De plus, ces résultats montrent que le freinage « complet », jusqu'à l'arrêt total du véhicule, résulte à des émissions de particules plus importantes qu'un freinage « incomplet » ou une décélération. Cela qui est cohérent avec l'étude antérieure au laboratoire de (Perrenoud et al., 2010). En fait, ceci peut être dû à la différence d'énergie cinétique dissipée à l'interface plaquettes-disque, qui augmente avec la variation de la vitesse. Aussi, la conception des freins à disque utilisés peut être responsable de cette augmentation de concentration à la fin des freinages (Hagino et al., 2016). En effet, une fois l'arrêt complet atteint, les plaquettes de frein s'écartent des disques en absence d'un flux d'air élevé laissant s'accumuler localement davantage les composés volatilisés/abrasés, ce qui contribue à favoriser les niveaux de concentrations.

Chapitre 3 : Les particules d'usure des freins

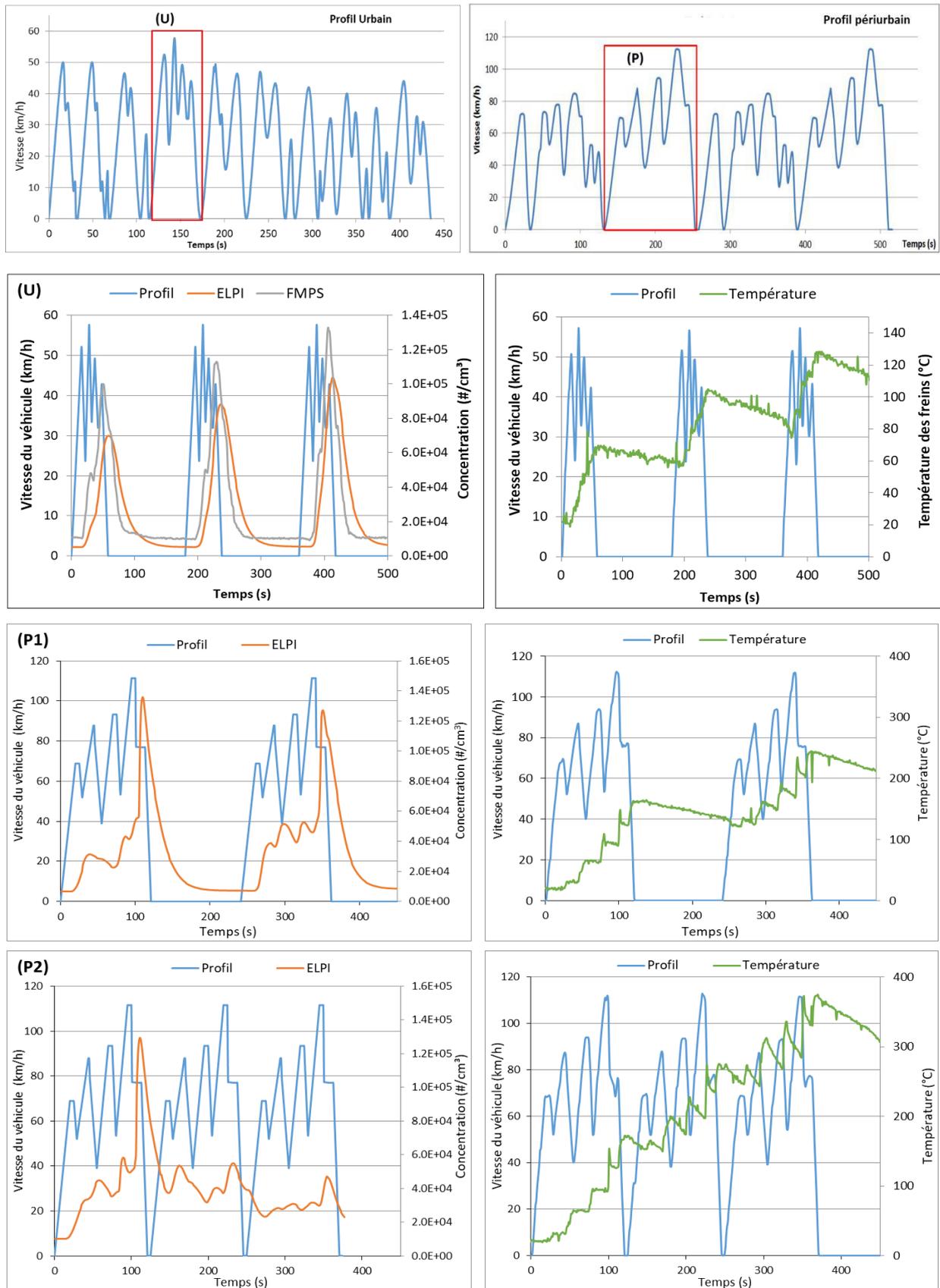


Figure 26 : Suivi de l'évolution de la concentration des particules émises (à gauche) et de la température des freins (à droite) lors d'une séquence de freinages de type urbain (U) répétée trois fois avec pause, et lors d'une séquence de freinage de type périurbain (P), répétée deux fois avec pause (P1), et répétée trois fois sans pause (P2)

L'évolution de la concentration mesurée semble liée à celle de la température des freins (Figure 26), qui augmentent d'environ 40°C et 100°C pour chacune de séquence de freinage U et P, respectivement. La pause de 100 secondes entre les séquences de U et P1, c'est-à-dire lorsque le véhicule est en arrêt et les freins sont relâchés, abaisse la température d'environ 20-30 °C, en revanche la concentration est légèrement modifiée après cette pause. En absence de pause (P2), on observe une diminution importante de la concentration après la première séquence, et la température des freins atteint 380°C à la fin. Ceci dit, la température des freins n'est pas directement liée à une augmentation de la concentration des particules, sous certaines conditions. En effet, lorsque la fréquence de freinage augmente, les valeurs élevées de la température vont déclencher une formation importante et en continu des nanoparticules, par volatilisation et dégradation thermique des matériaux des plaquettes. Ces particules primaires, de l'ordre de quelques nanomètre (<10 nm) deviennent prépondérantes en nombre ont probablement tendance à s'accumuler à la surface de contact plaquette-disque et sont libérées lorsqu'elles arrivent à une certaine taille (de l'ordre de 11 nm), ou commencent à former des agrégats à l'interface plaquettes-disque durant l'accumulation des freinages (Perrenoud et al., 2010).

On peut donc conclure que même en dessous d'une température seuil des freins correspondant à une forte émission de nanoparticules par dégradation thermique des plaquettes de frein (160°C dans cette étude pour des freinages de type urbain), les quantités de particules émises dans les fractions fines et grossières augmentent avec le phénomène de friction/ abrasion. Enfin, sous des conditions sévères correspondants à une fréquence élevée de freinages, les nanoparticules fraîchement formées, ne sont pas libérées systématiquement à chaque séquence de freinage.

Dans le même contexte, l'étude de (Chasapidis et al., 2018) présente l'évolution de la concentration pour 20 séquences de freinages de 50 km/h jusqu'à 0 km/h successifs, sans pause, et a montré que le nombre des particules émises durant les premières accélérations est plus important que celui du freinage précédent. Cet écart est très probablement dû aux particules qui se sont déposées dans le système de freinage lors de freinages antérieurs et qui ont été libérées en raison du courant d'air résultant de l'accélération de la roue.

1.3. Effet de l'éloignement de la source sur la granulométrie

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier l'effet de la distance par rapport à la source émettrice des PHE_{frein} sur leur distribution granulométrique. On rappelle ici le point de mesure à la source (S), situé à 50 cm du sol et environ 86 cm du système des freins, et le point (A) est situé à

l'arrière de la cellule (derrière le véhicule) à une distance d'environ 511 cm des freins et à une hauteur de 170 cm du sol. Le choix de ce point est basé par rapport à une hauteur moyenne d'un être humain situé derrière le véhicule. Ainsi, il s'agit d'étudier la variation de la granulométrie des particules des freins, respirables, durant leur dispersion. Le profil de freinage urbain est répété deux fois successives pour ces essais (donc de manière identique à l'expérimentation réalisée pour la Figure 25), afin de cumuler une quantité importante de particules émises.

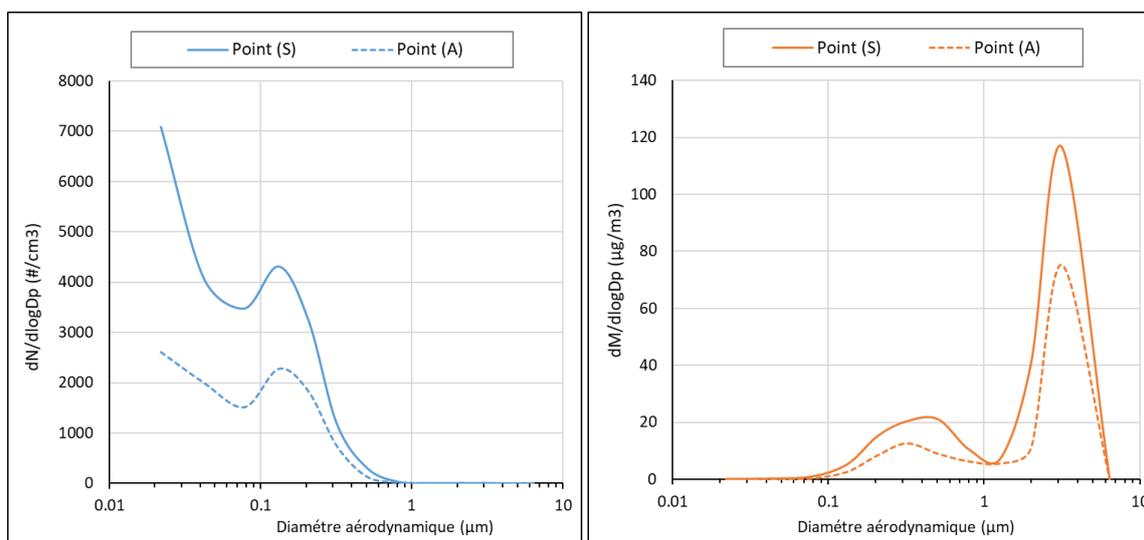


Figure 27 : Effet de la distance par rapport à la source sur les distributions granulométriques en nombre (panneau de gauche) et en masse (panneau de droite) des PHE_{frein}

La Figure 27 montre les distributions granulométriques moyennes en nombre et en masse pour les deux points de mesure (S) et (A). Bien que les distributions granulométriques ont gardé leur allure, c'est-à-dire avec les deux mêmes modes apparents, les intensités des pics sont plus importantes quand on est proche de la source : La concentration totale des particules, dans la gamme de taille [0.007-10 μm], au point (S) est de l'ordre de $2,35 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$ et 238 \mu g/m^3 en nombre et en masse, respectivement. Au Point (A), ces concentrations sont de l'ordre de $1,22 \times 10^4 \text{ \#/cm}^3$ et 132 \mu g/m^3 en nombre et en masse, respectivement.

Gamme de taille	7 nm – 80 nm	80 nm – 1 μm	1 μm - 10 μm
Ratio (en nombre)	2.4	1.8	1.9
Ratio (en masse)	1.9		1.8

Tableau 11 : Variation du ratio de la concentration au point (S) par la concentration au point (A) en nombre et en masse pour les différentes gammes de tailles de particules

Nos résultats montrent qu'à une distance d'environ 5 m de la source, les concentrations totales en nombre et en masse diminuent d'environ 50% en raison de leur dispersion, et que la présence de particules de freins demeure détectable à plusieurs mètres du point d'émission. Néanmoins,

en tenant compte des incertitudes sur les mesures (de l'ordre de 15%), et hormis pour les particules ultrafines pondérées en nombre, la granulométrie des particules des freins ne change pas significativement durant leur dispersion (Tableau 11). On observerait donc une dilution homogène des particules > 80 nm de diamètre et une potentielle évolution des particules ultrafines. En prenant les particules $>80 \mu\text{m}$ comme indicatrices du taux de dilution, cette évolution (ex. phénomène d'agglomération, de coagulation, etc.) contribuerait à accentuer de près de 15% la chute des niveaux des particules ultrafines avec la distance à la source. Une étude plus profonde sur la modélisation de la dispersion des particules à l'intérieur de la cellule pourrait apporter plus des informations à ce sujet dans des études futures.

I.4. Effet de la force de freinage sur les émissions des freins

La part des émissions des freins est généralement considérée plus importantes dans les milieux urbains que pour les aires affectées par les autoroutes (EMPA and PSI, 2009). Ceci est en partie dû à la fluidité du trafic ainsi qu'à la plus faible fréquence de freinage en milieu autoroutier. Toutefois, à même intensité (exprimée en m.s^{-2}), les freinages effectués à vitesse élevée (>50 km/h), dits freinages « forts », génèrent davantage de particules que ceux effectués à faible vitesse (20 ou 40 km/h), dits freinages « doux » (Hagino et al., 2015). La force de freinage est donc un facteur déterminant dans l'étude des émissions de particules d'usure des freins.

I.4.1. Les distributions granulométriques des profils de freinage « urbain », « périurbain » et « autoroutier »

Trois profils, représentatifs des caractéristiques des freinages en milieu urbain, périurbain et autoroutier, ont été développés et utilisés dans le but d'étudier les émissions dans différentes conditions de conduite. L'objectif de ce paragraphe est de comparer les distributions granulométriques en nombre et en masse pour ces 3 profils. Il s'agira d'analyser la granulométrie des émissions et de rendre compte de l'influence des différents types de freinage comme de la force de freinage. Environ cinq essais ont été effectués pour chaque profil, dans les mêmes conditions. Cette reproductibilité des essais nous a permis de vérifier et confirmer les résultats obtenus (écart type $<10\%$).

Chapitre 3 : Les particules d'usure des freins

Profil de freinage	Vitesse max. (km/h)	Nombre de freinages	Durée (s)	Force de freinage moyenne (N)	Température des freins maximale (°C)	Concentration moyenne en nombre (#/cm ³)	Concentration moyenne en masse (µg/m ³)
Urbain	50	14	350	803	180	7520	93
Périurbain	80	6	500	1230	400	8930	103
Autoroute	140	3	500	2150	600	13 500	163

Tableau 12 : Caractéristiques choisies des trois profils de freinage utilisés: i.e. urbain, périurbain et autoroutier

Le Tableau 12 présente les caractéristiques des trois profils de freinages ; urbain, périurbain et autoroute, ayant une vitesse maximale de 50, 80 et 130 km/h, respectivement. Le profil urbain, d'une durée totale la plus courte (350s), possède une fréquence de freinage plus importante. De manière générale, les freinages forts correspondants à une vitesse initiale plus élevée, donc au profil autoroutier, sont associés à des concentrations en nombre et en masse des particules plus importantes. On remarque aussi que la température des freins est d'autant plus élevée que la force de freinage augmente.

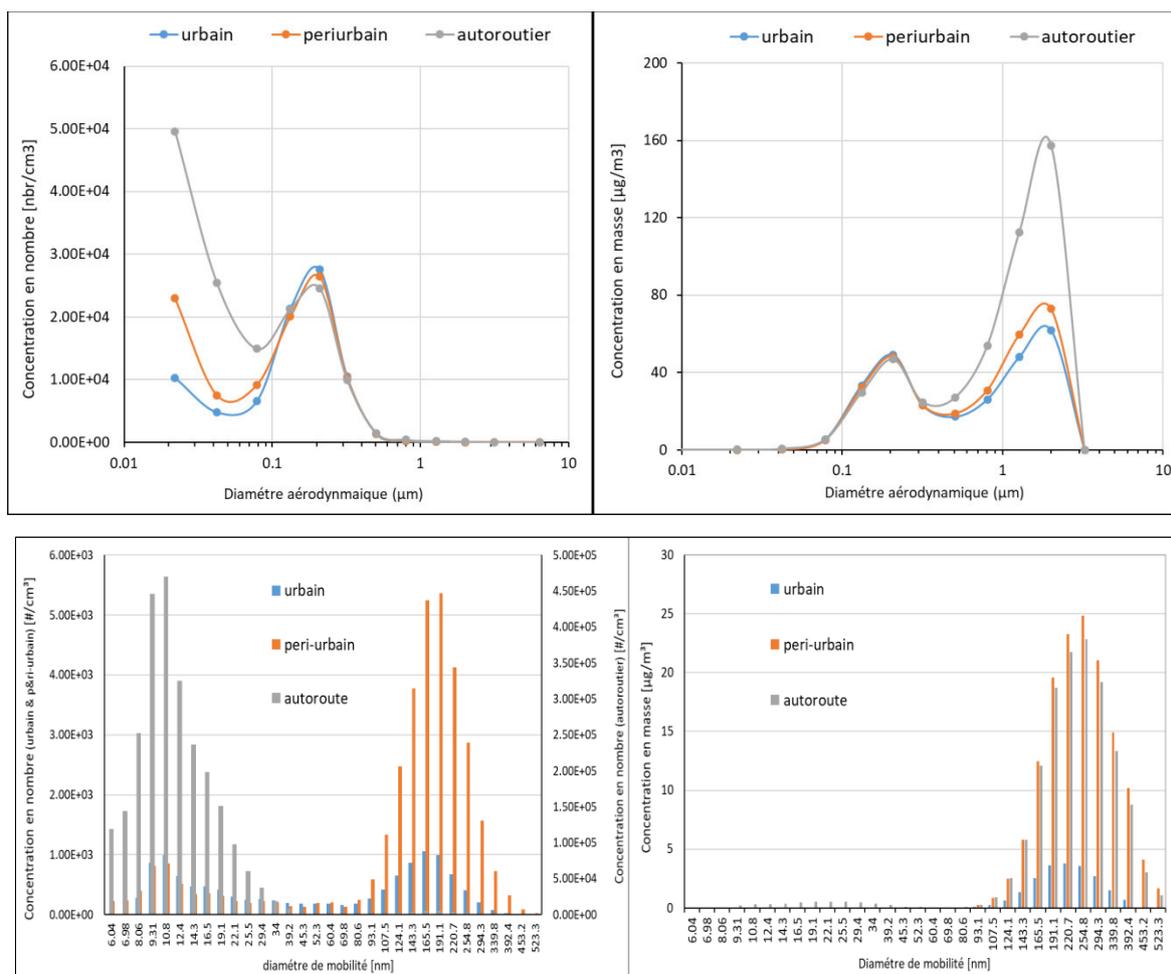


Figure 28 : Distributions granulométriques pondérées en nombre et en masse pour trois profils de freinages : urbain, périurbain et autoroute. Une distinction est faite entre les mesures obtenues au moyen du dispositif ELPI (haut) et celles obtenues avec le dispositif FMPS (bas).

La distribution granulométrique en nombre des particules des freins est bimodale pour les 3 profils étudiés (Figure 28). Le premier mode ultrafin, dit aussi mode de nucléation, est dans la gamme de taille [7 -30 nm]. Le pic de ce mode, déterminé avec le FMPS, est situé à un diamètre égal à 11 nm. Le deuxième mode est un mode fin dans la gamme de taille [150 - 250 nm] avec un pic centré à un diamètre égal à 200 nm. Comme on pouvait s'y attendre, nos mesures montrent que l'intensité des pics de concentration est d'autant plus importante que la force de freinage est élevée.

Au cours du profil périurbain, l'intensité du pic associée au mode fin et mesurée avec le dispositif FMPS augmente 5 fois plus celle mesurée au cours du profil urbain. Comparativement, une émission importante des particules ultrafines a été constatée lors des freinages forts propres au profil autoroutier. Il s'ensuit que plus la force de freinage est importante, plus le diamètre des particules émises diminue. En effet, à une vitesse de véhicule élevée, la pression de contact entre les plaquettes et le disque augmente et aboutit à une usure plus importante. Cette usure est responsable de l'augmentation de la température des freins ; et par conséquent la concentration des nanoparticules générée augmente. Ces données sont cohérentes avec celles de plusieurs études antérieures qui ont montré le lien entre la force de freinage et les émissions importantes des particules ultrafines (Garg et al., 2000; Mathissen et al., 2011; Wahlström et al., 2010a). On remarque aussi que le mode fin, observée avec le dispositif ELPI (Figure 28), ne varie pas beaucoup avec le changement de profil de freinage, alors que la variabilité est plus prononcée à partir des mesures FMPS. Ceci peut s'expliquer par la meilleure résolution du FMPS ou encore par la sous-estimation des mesures du dispositif ELPI dans cet intervalle.

Comme pour la distribution granulométrique en nombre, celle en masse est bimodale dans la gamme de taille [0.007-10 μm] pour les 3 profils de freinage (Figure 28). Un mode fin dont le maximum se situe dans l'intervalle [200-400 nm] suivi d'un mode grossier avec un maximum dans l'intervalle [2.5-4 μm]. Les mesures FMPS montre que ce premier pic est situé plus précisément à un diamètre de 255 nm, et que sa concentration a augmenté 5 fois en passant des freinages doux, type urbain, à des freinages forts, type périurbain ou autoroutier. Pour le mode grossier, la concentration mesurée avec le dispositif ELPI double quasiment lorsque l'on passe du profil périurbain à celui autoroutier. D'après ces données, la concentration massique des particules des freins est d'autant plus importante que la force de freinage augmente.

Dans la littérature, le mode grossier de la distribution massique est toujours présent indépendamment de la méthode utilisée ou du type des plaquettes testées (Uexküll et al., 2005a;

Iijima et al., 2007; Kukutschová et al., 2011a). Ce mode contient principalement les particules émises par l'usure des plaquettes, alors que celles qui proviennent du disque se trouvent davantage dans le mode fin (Mosleh et al., 2004). Ainsi, plus l'abrasion devient importante lors d'un freinage fort, plus la décomposition des matériaux des plaquettes de freins serait favorisée (Garg et al., 2000). Ceci se traduirait par des niveaux de concentrations plus prononcés aux extrémités de la gamme de tailles accessible (i.e. de particules nanométriques et grossières). Ce résultat pourra être vérifié avec nos résultats relatifs à l'analyse de la composition chimique des particules (paragraphe II.). On peut d'ores et déjà conclure que lorsque la force de freinage et donc la température augmente, le mode fin (diamètre $< 1 \mu\text{m}$) est prépondérant en nombre, alors que le mode grossier (diamètre $> 1 \mu\text{m}$) est prépondérant en masse.

I.4.2. Effet de la variation de la concentration sur la granulométrie des émissions

Les profils de freinage urbain, périurbain et autoroute utilisés dans ce travail de recherche ont mis en évidence l'apparition des pics intenses d'émissions de particules en cours d'expérimentation (Figure 29). Ces pics, nommés SU1, SS1, SH1 et SH2, ont été observés au milieu ou/et à la fin des profils et leur durée est d'environ 100 secondes. L'objectif est de comprendre comment varie la concentration et la granulométrie des particules émises au cours des profils et notamment lors de ces pics de concentration. On note que le pic SH1 n'a pas le même ordre de grandeur que le pic SH2, raison pour laquelle on ne le voit pas sur la figure. La température des freins a été aussi suivie pour savoir s'il y a un lien entre l'émergence des pics de concentration et les valeurs de cette température.

Chapitre 3 : Les particules d'usure des freins

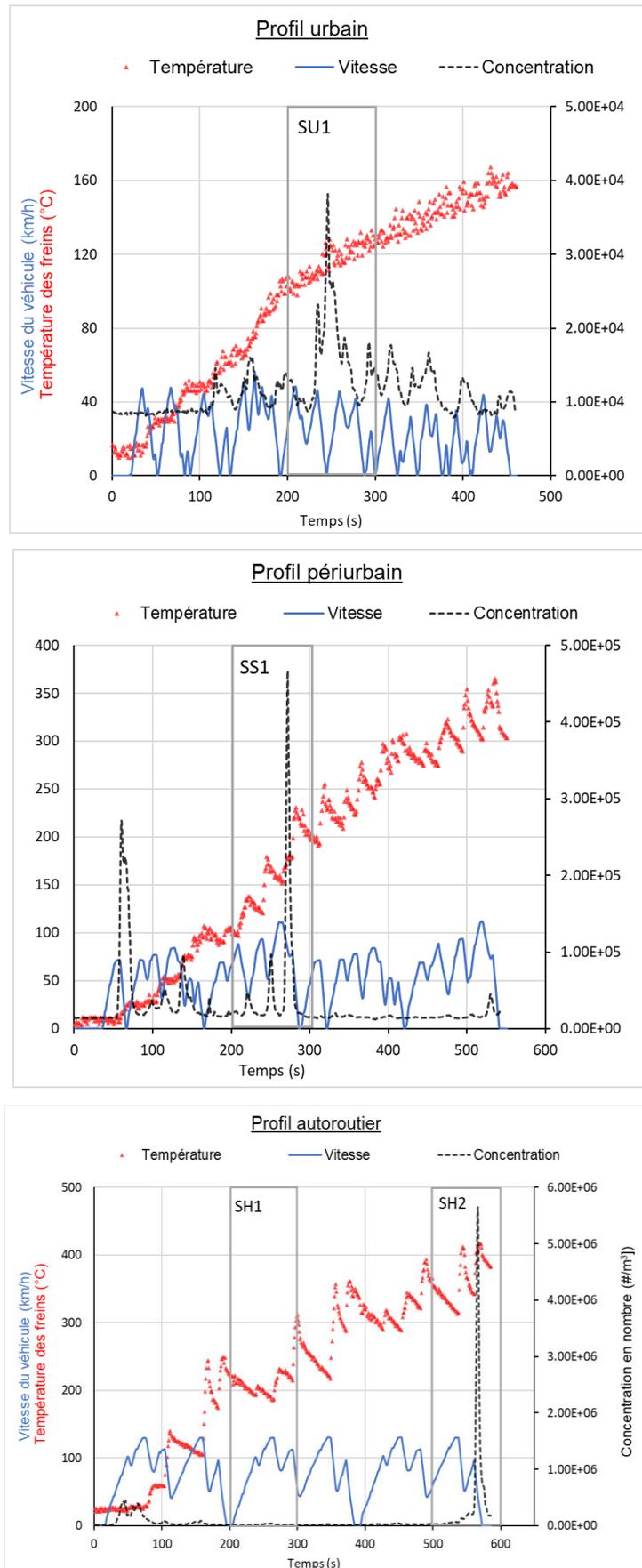


Figure 29 : Variation temporelle de la concentration en nombre des particules, de la vitesse du véhicule et de la température des freins pour les trois profils de freinages

La Figure 29 montre la variation temporelle de la concentration en nombre des particules pour les trois profils de freinages ainsi que l'évolution de la température. Les mesures en temps réel des concentrations indiquent que les émissions ne sont pas systématiques pour chaque événement de freinage et que les pics sont observés de manière irrégulière (Figure 29). Ceci suggère que les particules d'usure des freins se présentent en partie sous la forme de noyaux condensés et de particules en croissance qui adhèrent partiellement aux surfaces accessibles, y compris le disque (Augsburg et al., 2011). Sous certaines conditions, la génération de ces particules survient, d'où l'apparition des pics. En effet, cette fraction pourrait être soit ponctuellement mobilisée par le flux d'air utilisé pour le refroidissement du système de freinage, soit elle reste piégée à la surface du système de freinage.

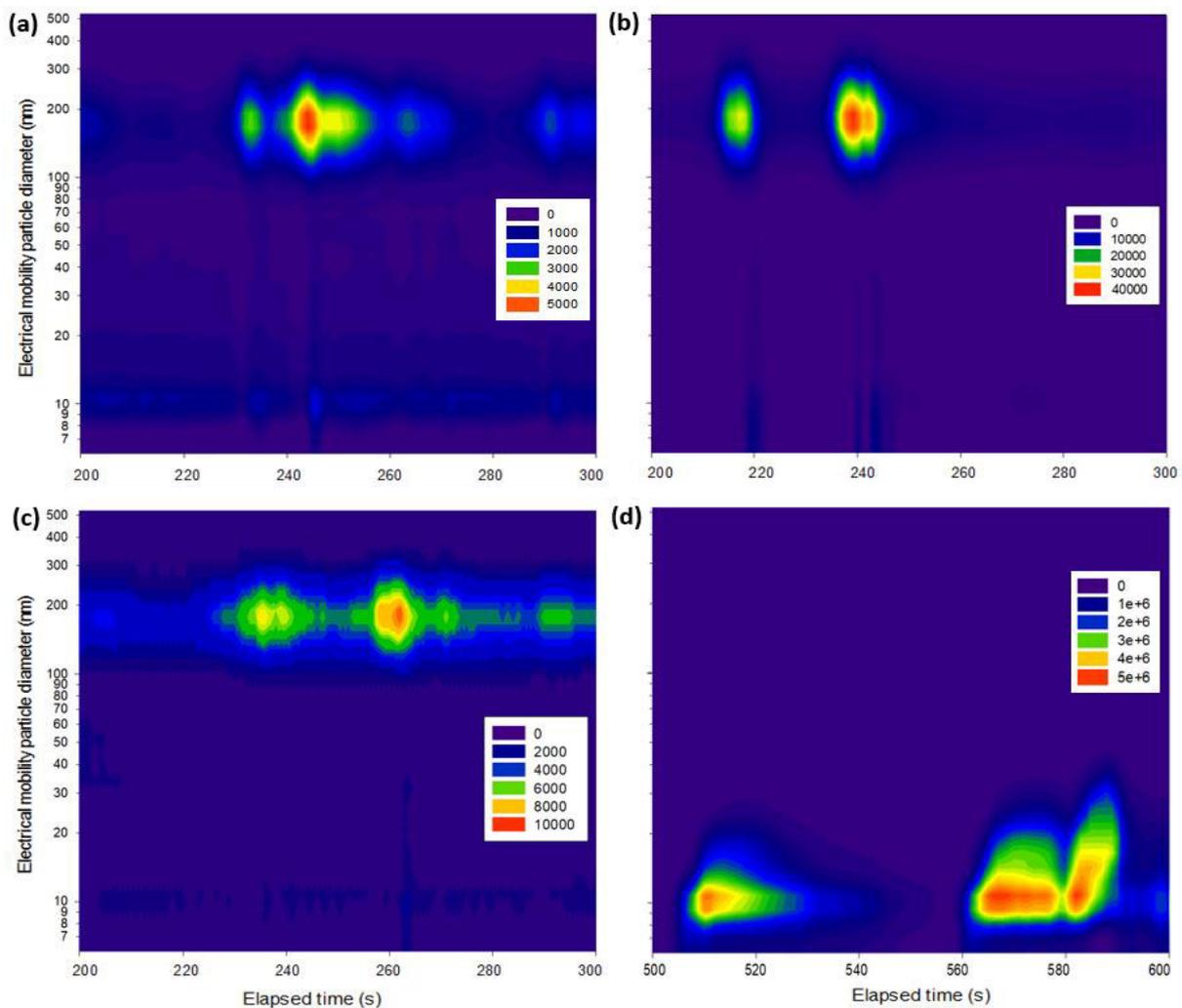


Figure 30 : Variation de la concentration de particules émises ($\#/cm^3$) en fonction du diamètre de mobilité (nm) pour les pics de la concentration SU1 (a), SS1 (b), SH1 (c) et SH2 (d)

La Figure 30 montre l'évolution temporelle de la distribution granulométrique des émissions des freins pour les pics de concentration de chaque profil de freinage. Ces observations

montrent que durant les pics de concentration, les particules émises sont principalement des particules fines ayant un diamètre proche de 200 nm, avec un second mode ultrafin vers 11 nm. Ce dernier mode s'intensifie au pic SH2, c'est-à-dire à la fin du profil autoroutier. Globalement, la distribution granulométrique des émissions se caractérise par un mode fin centré à 200 nm et un second mode ultrafin centré à 11 nm (Figure 28). Alors que la granulométrie demeure relativement inchangée, la concentration dépend clairement du profil de freinage appliqué (Figure 30). En moyenne, après 200 secondes du début de chaque profil de freinage, des concentrations en nombre d'environ 2.7×10^3 , 2.0×10^4 , and $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ ont été observées pour les profils urbain, périurbain et autoroutier, respectivement. En conclusion, les freinages les plus brutaux génèrent des particules d'usure dont les diamètres moyens sont comparables à ceux des particules émises au cours de freinage moins intenses (ayant un diamètre d'environ 200 nm), mais en plus grande quantité. On peut noter que la génération des nanoparticules, ayant un diamètre d'environ 11 nm, devient plus prononcée sous certaines conditions et que la température des freins peut être un paramètre expliquant cette émission.

I.4.3. Effet de la température des freins sur les nanoparticules

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier l'effet de la température des freins sur la granulométrie des nanoparticules, pour les trois profils de freinages. Comme les deux modes de la distribution granulométrique en nombre, présentés dans le paragraphe précédent, sont situés à un diamètre inférieur à 500 nm, les résultats du FMPS uniquement sont étudiés dans cette partie. Il s'agit de chercher une relation entre les valeurs de la température et les modes de la granulométrie des particules, notamment le mode ultrafin. Pour ces expérimentations, le profil urbain est répété deux fois, afin d'augmenter la température des freins, alors que pour les deux autres profils une fois seulement s'avère suffisante pour atteindre la température critique (c'est la température à partir de laquelle il y a génération prépondérante de nanoparticule).

La Figure 31 montre deux modes situés à 11 nm et 200 nm, indépendamment du profil de freinage considéré. Les quantités émises sont plus importantes pour le profil autoroutier, que pour les deux autres, et elles augmentent rapidement à la fin du profil. On peut donc conclure que la concentration en nombre des nanoparticules, mesurée pour les trois profils de freinages, augmente non seulement avec la fréquence de freinage, mais également avec la force de freinage (Tableau 12). Les températures des plaquettes de frein correspondants aux distributions granulométriques présentées dans les Figure 29a, Figure 29b, Figure 29c, sont en moyenne de 120°, 170° et 220°C, respectivement. Ces valeurs de températures, sont généralement

Chapitre 3 : Les particules d'usure des freins

rencontrées lors d'un freinage normal dans des conditions de conduite réelles (Garg et al., 2000), tandis que celles mesurées à la fin des profils (300-400°C) ne sont pas vraiment représentatives des conditions réelles.

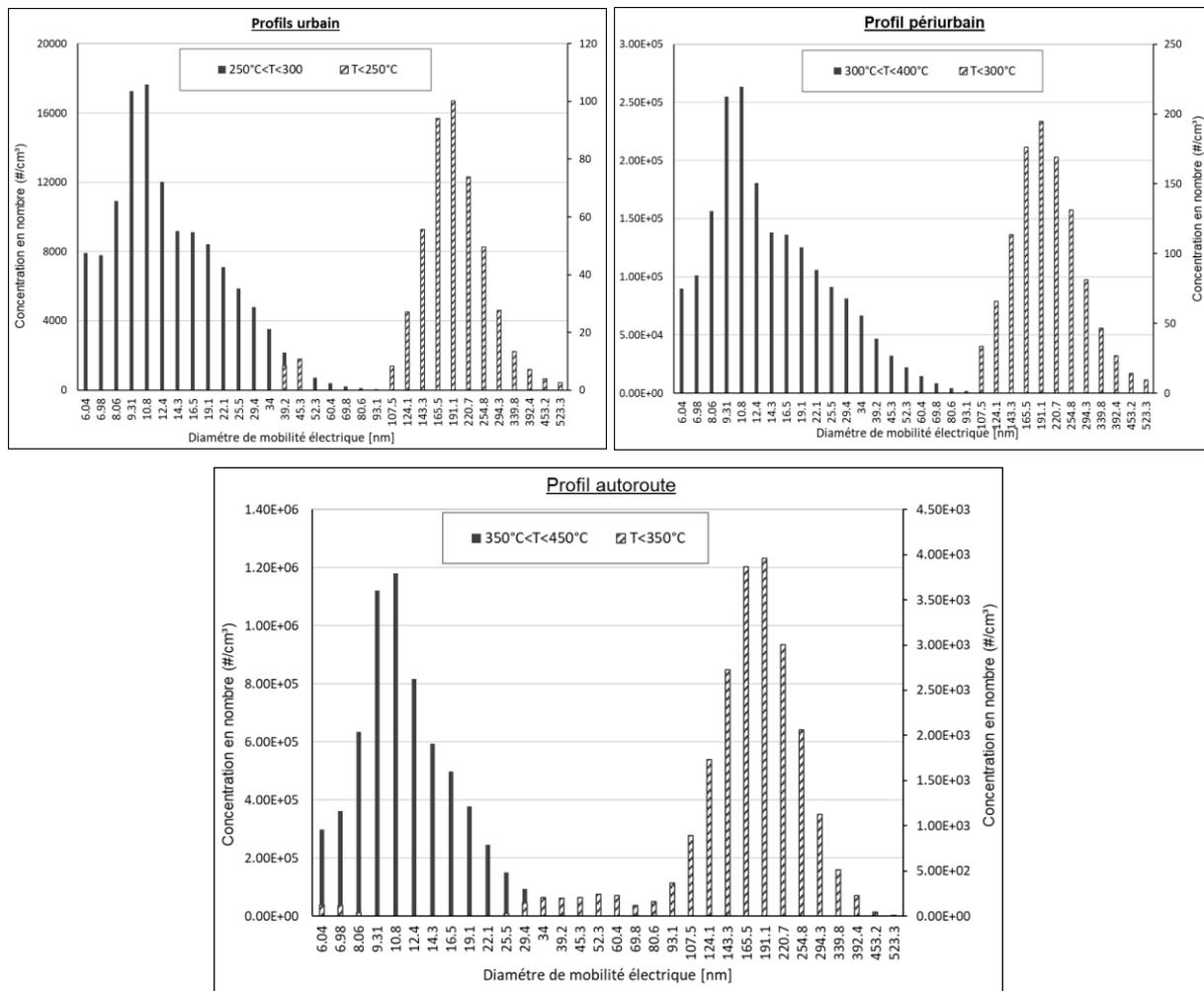


Figure 31 : Effet de l'effet la température des freins sur la granulométrie des nanoparticules

Au début des freinages, on observe une génération de particules nanométriques ayant un diamètre d'environ 200 nm. Cependant, si la fréquence de freinage augmente de manière drastique, la température augmente et la distribution granulométrique des particules émises change considérablement, avec une forte émission de nanoparticules centrée autour de 11 nm (Figure 31). On peut en déduire que, lorsque la concentration des nanoparticules augmente, la granulométrie varie également et ceci en fonction de la température des freins. Cette génération des nanoparticules a été généralement observée pour des freinages forts, correspondants à des vitesses de véhicule autour de 100 km/h (Mathissen et al., 2011; Kwak et al., 2014), mais rarement pour des freinages doux. Ainsi, elle est fortement liée à la variation de la température des freins (Chasapidis et al., 2018; Kwak et al., 2014; Namgung et al., 2016; Oleksii Nosko et al., 2015) plutôt qu'à la force de freinage.

La Figure 31 montre que le mode ultrafin émerge lorsque la température des freins excède une valeur critique proche de 250, 300 et 350°C pour les profils urbain, périurbain et autoroutier, respectivement. Pour les freinages peu intenses, de type urbain, le profil a été répété deux fois pour atteindre cette valeur de température, c'est-à-dire après environ 650 secondes de début de l'essai (Figure 25). À vitesse modérée (ici 50 km/h), l'augmentation de la fréquence de freinage permet d'accroître la température des freins et par conséquent initier la génération des nanoparticules ayant un diamètre d'environ 11 nm. Pour les profils périurbain et autoroutier, ces valeurs de températures sont obtenues après 400 et 350 secondes du début de l'essai, respectivement. Ainsi, l'importance de la force de freinage, symptomatique d'une vitesse élevée du véhicule, permet d'atteindre rapidement la température critique des freins, et par conséquent de stimuler l'émission de nanoparticules. Le dépassement de cette température critique favoriserait la formation des particules ultrafines via les processus d'évaporation et de dégradation des matériaux organiques ou métalliques les plus thermolabiles contenus dans la garniture des plaquettes de freins (Garg et al., 2000; Kwak et al., 2014).

Bien que de telles températures ne soient pas couramment observées lors de la conduite réelle (Garg et al., 2000), ces résultats confirment notre hypothèse précédente, selon laquelle il existe un seuil de température des freins au-dessus duquel les particules ultrafines d'usure des freins (mode de nucléation centré autour de 11 nm) sont générées en grand nombre, quelle que soit la force de freinage. Ce seuil diffère selon le profil de freinage considéré et, donc, selon les forces de freinage appliquées, et il ne dépend donc pas uniquement du type et de la composition des plaquettes de frein utilisées (semi-métalliques pour ces essais).

II. Analyse chimique des particules d'usure des freins

L'analyse chimique des particules d'usure des freins consiste à déterminer la forme et la composition chimique des particules, en lien avec leur granulométrie. La composition des particules émises lors de l'usure des freins étant très probablement liée à la composition des plaquettes des freins, les résultats de l'analyse des plaquettes utilisées au cours de nos expérimentations sont discutés dans un premier temps, auxquels s'ajoute une analyse de différents types de plaquettes commerciales du marché. En effet, peu d'études ont étudié la composition des particules des freins en relation avec la composition des plaquettes, et ceci pourrait expliquer la diversité des traceurs trouvés. L'objectif de ce travail est alors de comprendre l'origine des particules émises en lien avec leur taille et d'expliquer la diversité des traceurs trouvés dans les études antérieures. Finalement, l'analyse chimique et morphologique

des particules permettra non seulement de mieux identifier les sources associées à ces particules (plaquettes de freins ou disque), mais aussi de confirmer leurs processus de formation.

II.1. Analyse des plaquettes des freins

Les observations de la surface de contact avec le disque des plaquettes, c'est-à-dire la garniture, utilisées au cours des expérimentations sur le banc à rouleau (marque TRW, de type semi-métallique) sont présentées dans la Figure 32. La comparaison entre les images avant et après les essais montre clairement l'usure de la surface liée aux freinages appliqués durant 6 profils autoroutiers (ayant une force de freinage moyenne de l'ordre de 2150 N). La température maximale atteinte, lors de ces essais, est de l'ordre de 600°C.

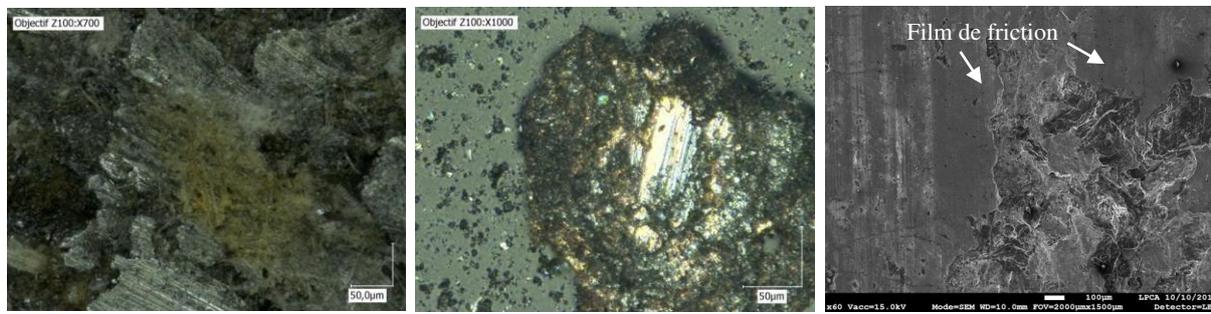


Figure 32 : Observations au MEB des plaquettes des freins avant (à gauche) et après les essais (au milieu et à droite)

On observe un film de friction qui se forme au début des freinages, ayant une surface lisse (Figure 32), qui permet un niveau de friction stable. Ce film a été aussi observé dans des études antérieures de tribologie (Ostermeyer and Müller, 2006; Xiao et al., 2016). Kchaou et al., (2013) ont trouvé que le film de friction formé à la surface de la zone de frottement permet également des émissions réduites. En effet, l'avantage de la fibre de carbone est la formation de ce film de friction durable et l'amélioration de la stabilité thermique pour résister à des forces de friction importantes. Sous des conditions plus sévères, c'est à dire une force et/ou fréquence de freinage importantes, on observe une agglomération qui commence à se former à la surface. Ceci suggère que lorsque la température atteint une valeur critique, la dégradation thermique des fibres carbonées va déclencher l'agglomération des matériaux des fibres métalliques de renforcement des plaquettes à la surface. D'après les études de (Suresha et al., 2006; Uyyuru et al., 2006), les particules d'usure piégées s'agglomèrent à l'interface qui sépare les surfaces de glissement. Ce dépôt de particules continue à s'agglomérer jusqu'à atteindre une taille critique au-delà de laquelle il se détache des plaquettes et un nouvel agglomérat est formé. Par ailleurs, ce processus

d'agglomération peut être interrompu par des freinages discontinus et par conséquent des nanoparticules peuvent être émises (Kchaou et al., 2013).

Kchaou et al., (2013) ont montré que sous certaines conditions de freinages sévères (une pression de contact =1.8 MPa et une température de 300-350 °C), le coefficient de friction diminue, et par conséquent la performance des plaquettes (c'est le cas des plaquettes très usées). Ainsi, la quantité des particules d'usure émises augmente (Suresha et al., 2006). Tout ceci suggère que la composition de la garniture des plaquettes est un facteur influençant la composition des particules émises, mais également les quantités émises. Elle devrait donc être prise en considération non seulement pour l'amélioration de la performance des freins, mais aussi pour réduire les émissions de particules d'usure.

La Figure 33 présente un exemple d'une cartographie élémentaire et les spectres EDX correspondant à une surface de frottement de la plaquette de freins utilisée lors des essais (type TRW). Ces cartographies ont mis en évidence la distribution élémentaire hétérogène à l'échelle micrométrique. En effet, la surface étudiée est composée généralement de trois zones distinctes : une zone principalement composée de matériaux carbonés (Area C), une zone riche en fer (Area A) et une troisième zone constituée d'agglomérats mixtes carbonés/métalliques (C, O, Al, Si, S, Fe, Cu, etc). Ainsi, la garniture de ces plaquettes semi-métalliques, est formée d'une forte teneur en métaux, mélangés à du carbone graphite. En fait, pour des conditions de freinages extrêmes (y compris le cas de nos expérimentations), des garnitures métalliques qui contiennent des fibres d'acier et de cuivre sont généralement utilisés (Grigoratos and Martini, 2015). Le cuivre est utilisé pour offrir une bonne conductivité thermique. Les oxydes de silicium, bien que peu fréquents, ont été aussi observés dans la composition interne des plaquettes de freins (Österle et al., 2001).

Cette hétérogénéité de la distribution élémentaire en surface des plaquettes contribuerait à accroître la diversité de particules émises en fonction des zones en contact ou des situations de freinage.

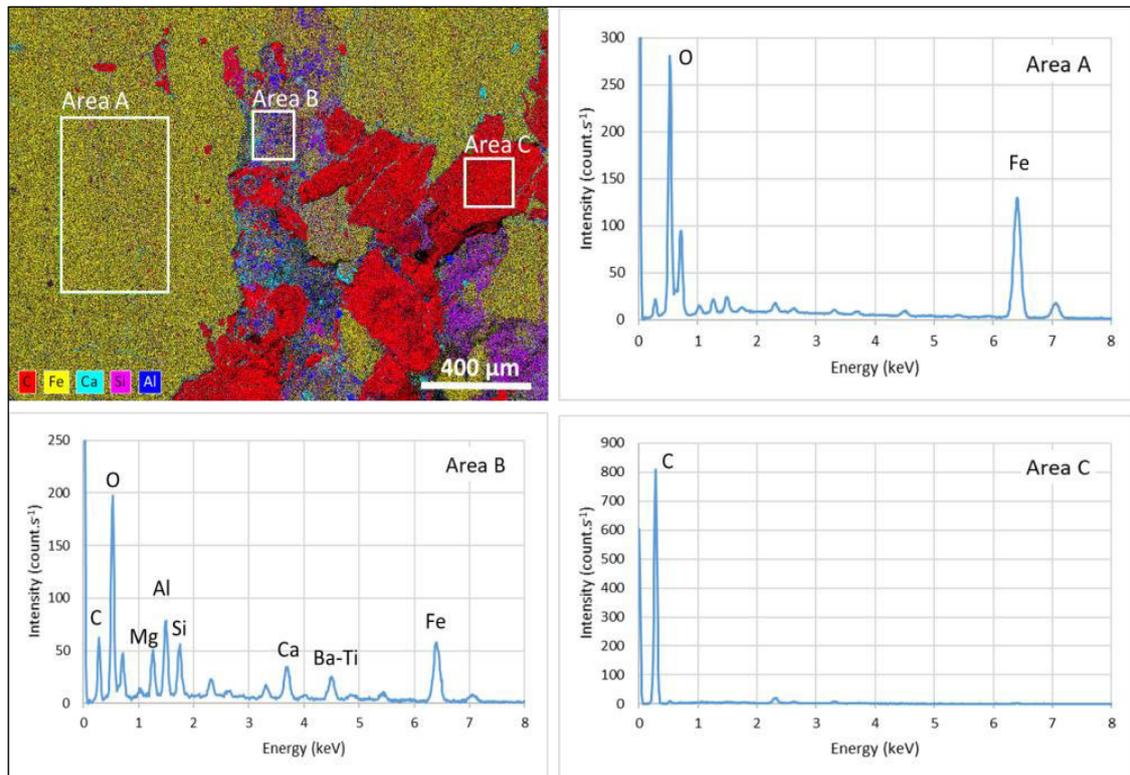


Figure 33 : Les résultats de l'analyse au MEB-EDX d'une surface de la garniture des plaquettes de freins utilisée lors des expérimentations

Les garnitures des plaquettes de freins ont une composition chimique complexe qui varie beaucoup en fonction des fabricants. Ceci a été vérifié en analysant 8 garnitures des plaquettes différentes de la marque TRW et BOSCH, déjà utilisées mais restant en suffisamment bon état pour être encore employée. Le Tableau 13 présente les résultats de l'analyse qui montrent bien une hétérogénéité de la composition chimique pour les différentes plaquettes des freins, même celle issues de la même marque (TRW1-6). Bien que la composition chimique varie d'une plaquette à une autre, on note la présence systématique du carbone et du fer dans toutes les garnitures des plaquettes analysées. En effet, dans le cas des garnitures de frein semi-métalliques (ou « SM ») et organiques sans amiante (ou « NAO » pour dire en anglais « Non Asbestos Organic»), la poudre de fer et la laine d'acier présentes dans les garnitures de frein sont les principales sources de fer (A. Thorpe and Harrison, 2008). Dans le cas de composants à faible teneur en métal (ou « LM » pour dire en anglais « Low-metallic »), l'usure du disque ou du tambour de frein peut contribuer davantage à la présence de fer dans la poussière de frein émise (Sanders et al., 2003). La présence des métaux comme Cu, Zn, Sb et Ba n'est pas systématique pour toutes les garnitures. Ceci explique la diversité des traceurs identifiés dans les analyses des métaux de traces des particules des freins (Sanders et al., 2003; Uexküll et al., 2005a).

Par ailleurs, les propriétés chimiques des matériaux à la surface des plaquettes sont souvent modifiées au cours de leur utilisation en raison des températures et des pressions élevées atteintes pendant le processus de freinage (Grigoratos and Martini, 2015). Il serait donc intéressant, dans des prochaines études, de comparer la composition des plaquettes avant de commencer les essais et après certaines contions de freinages.

	TRW1	TRW2	TRW3	TRW4	TRW5	TRW6	BOSH1	BOSH2
Ref	NRP845	NRP1617	NRP1542	5P867	FDB1617	FDB4183	5P807	NRP1476
C	58.9	53.8	56.5	42.6	51.3	53.2	47.7	55.7
O	16.7	19.7	18.7	24.8	12.6	15.6	24.5	18.3
Mg	0.8	0.7	1.1	6.0	0.8	0.9	5.4	1.1
Al	2.3	2.5	2.4	0.9	1.9	1.1	1.2	2.4
Si	1.1	1.0	1.2	3.4	0.5	1.8	3.2	1.1
S	1.4	1.5	1.5	2.7	3.9	2.9	1.8	1.6
Ca	2.5	2.9	3.4	0.1	1.2	1.2	0.8	3.1
Fe	7.5	4.5	6.5	3.4	18.8	15.7	3.5	5.3
Cu	1.6	1.4	1.4	8.2	ND	ND	6.2	2.6
Zn	1.0	ND	ND	ND	4.6	0.9	ND	1.1
Sb	3.1	4.6	4.0	ND	ND	1.0	ND	4.4
Ba	2.3	3.4	2.4	7.5	2.6	6.3	5.0	2.3

Tableau 13 : Compositions élémentaires issues de cartographie MEB-EDX (x55) de 8 garnitures de plaquettes de freins courantes, en % massique (ND = non détectable). L'erreur relative associée à ces valeurs est de l'ordre de 20%.

II.2. Analyse chimique des particules émises par l'usure des freins

II.2.1. Aperçu général de la composition des particules émises lors des trois profils de freinage

Dans un premier temps, l'analyse des particules issues d'un échantillonnage passif à proximité des freins pendant les événements de freinage permet d'obtenir un premier aperçu de la composition des particules émises par l'usure des freins. Le carbone et les composés carbonés ne sont pas considérés ici puisque le support de prélèvement est en carbone. Pour ces essais, les prélèvements ont été effectués durant les trois profils urbain, périurbain et autoroute, sous les mêmes conditions (prélèvement intégré sur toute la durée d'un profil). Le Tableau 14 résume les caractéristiques des trois échantillons analysés. On remarque que pour le profil urbain, 65% du nombre de particules analysées sont comprises entre 1 μm et 3 μm . Le pourcentage de ces particules grossières diminue lorsque la force de freinage augmente (environ 40 et 22 % pour les profils périurbain et autoroute, respectivement). Ainsi, les particules sub-micrométriques ont été majoritairement présentes dans les échantillons 2 et 3, correspondants aux forces de freinages les plus importantes. Nous avons de plus montré précédemment qu'il existe un mode

Chapitre 3 : Les particules d'usure des freins

grossier à un diamètre centré à 2 μm , pour le profil urbain, et qu'à partir d'une certaine valeur de température, il est remplacé par un nouveau mode ultrafin. Ainsi, bien que l'efficacité de capture des particules submicronique par ces prélèvements passifs soit plus faible que celui des particules microniques, il semble que les comptages effectués soient cohérents avec les données de la partie I. sur la granulométrie.

Échantillon	Profil	Nombre total de particules analysées	%particules $d < 1\mu\text{m}$	%particules $1\mu\text{m} < d < 3\mu\text{m}$	%particules $3\mu\text{m} < d < 10\mu\text{m}$
1	Urbain	1000	22,3	65,0	12,7
2	Périurbain	1020	54,7	39,8	5,5
3	Autoroute	1054	76,3	21,8	1,9

Tableau 14 : Répartition en classes de tailles des particules de freins émises au cours de différents profils et collectées par prélèvements passifs. La répartition a été construite par comptage automatisé sur clichés MEB.

Les résultats d'identification et classification des particules obtenus à partir des échantillons analysés au MEB-EDX pour les trois profils de freinages sont présentées dans la Figure 34. Les principales familles de particules obtenues lors de cette analyse sont les suivantes : oxydes de fer, composés de fer, composés de soufre, soufre-fer, silicium-fer, composés d'aluminium, composés de cuivre et autres (<1%). Chaque particule observée a été classée dans une famille en fonction de son spectre élémentaire. Chaque famille de composés correspond aux particules dont la teneur en masse d'un élément donné excède 5%. Si la teneur de plusieurs éléments excède 5%, soit l'élément le plus lourd est pris en compte (exemple : composés de fer), soit une nouvelle famille est créée si les particules de ce type sont nombreuses (exemple : soufre-fer). On remarque alors que les particules de l'échantillon 1, correspond au profil urbain, sont très riches en oxyde de fer (45%), comparé aux autres échantillons (6.2 et 5.5%). Pour des freinages forts (échantillons 2 et 3), la contribution de la famille des composés soufrés augmente ; elle représente 29% et 57% pour les profils périurbain et autoroutier, respectivement. Considérant la faible teneur en soufre dans les matériaux constituant les freins, ces particules contenant uniquement du soufre sont très probablement des particules carbonées pour lesquelles le soufre est en fait un élément mineur.

On peut donc suggérer que les particules grossières émises lors du profil urbain (Tableau 14, 77.7%) seraient composées majoritairement d'oxydes de fer et de composés de fer ou d'un mélange Si-Fe. On note également la présence en faibles proportions de particules contenant Al, Cu et S. Toutes ces particules sont probablement issues de l'usure des matériaux du disque

des freins, et en moindre mesure de celles des plaquettes (Wahlström et al., 2010a), compte tenu de leur taille et leur composition riches en métaux, notamment en fer. Pour des freinages plus forts, correspondants aux profils périurbains et autoroutes, les particules submicrométriques majoritairement collectées (Tableau 14, 76.3 %) sont en grande partie des particules contenant du soufre, identifiées comme étant des particules carbonées. Une partie de ces particules sont des particules contenant du fer (31 et 17 %, pour l'échantillon 2 et 3, respectivement) et une association S-Fe (17 et 15%). Ceci suggère que la teneur en composés soufrés et carbonés est d'autant plus importante que la concentration en nanoparticules augmente. On peut ainsi en suggérer que ces particules sont formées par la dégradation des matériaux organiques et thermolabiles de la garniture (Zhao et al., 2015), suivie de l'évaporation des résidus de dégradation de la surface chaude des freins, de leur condensation et agrégation.

La présence de composés soufrés, dans les nanoparticules, peut être expliquée par son utilisation en tant qu'un bon lubrifiant qui améliore les performances de friction et l'usure du disque. (Hu, 2005) montre que la poudre de fer est revêtue de soufre. La teneur élevée des oxydes de fer peut être expliquée par le fait que l'hématite (Fe_2O_3) et la magnétite (Fe_3O_4), utilisés dans la garniture des plaquettes, sont des abrasifs doux utiles pour améliorer la résistance à l'usure des freins et augmenter le frottement à froid (Hu, 2005). Österle et al., (2001) ont montré que l'agglomérat qui se forme à l'interface plaquette-disque (considéré comme un troisième corps, dont les propriétés diffèrent de celles des plaquettes et du disque) est principalement composé d'oxydes de fer. Par ailleurs, les particules contenant du fer associé au soufre, ont un potentiel oxydatif élevé qui peut générer des espèces réactives d'oxygénées entraînant un stress oxydatif et des effets néfastes sur la santé (Fang et al., 2017).

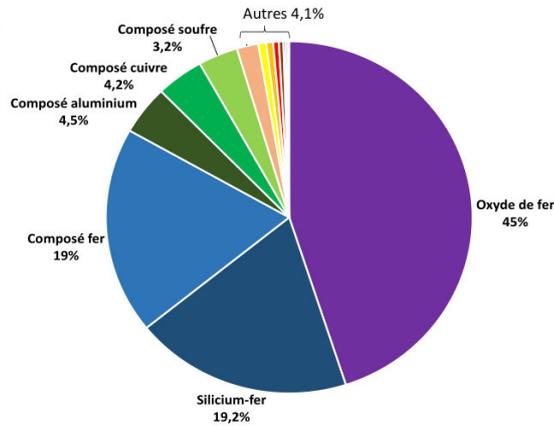
De plus, des études antérieures ont identifié des composés carbonés et oxygénés dans la composition des particules fines (Gasser et al., 2009; Wahlström et al., 2010a). Ces composés proviennent du graphite, utilisé en tant que lubrificateur solide pour diminuer le niveau de friction (Cho et al., 2008) et assurer une meilleure stabilité thermique (Manoharan et al., 2019). Bien qu'ils n'existent que peu d'informations sur cette fraction carbonée de la matière particulaire émise par les freins dans la littérature (Peikertova and Filip, 2015), la concentration du carbone organique a été identifiée plus élevée que celle du carbone élémentaire (Riediker et al., 2008; Grigoratos and Martini, 2015). Il est donc cohérent que les particules analysées contiennent une forte teneur en carbone, élément exclu de ce premier aperçu par analyse MEB-

Chapitre 3 : Les particules d'usure des freins

EDX. Cette hypothèse devrait être vérifiée avec l'analyse individuelle plus détaillée, présentée par la suite dans ce chapitre, pour laquelle le carbone est analysé.

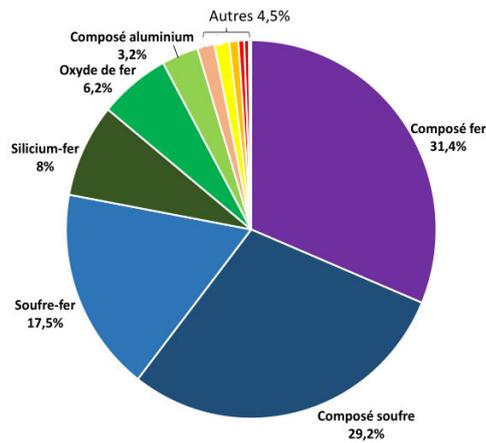
Échantillon 1

Profil urbain



Échantillon 2

Profil périurbain



Échantillon 3

Profil autoroute

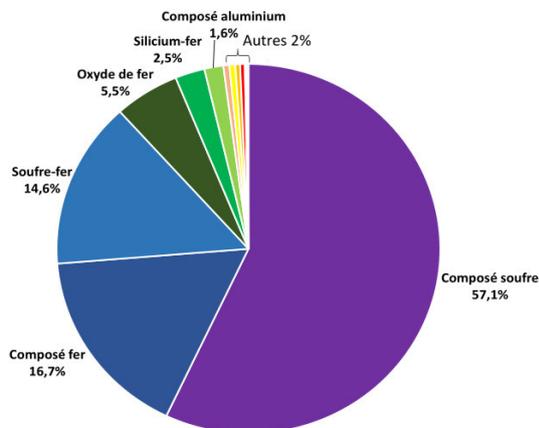


Figure 34 : Résultats de l'analyse globale des particules des freins au MEB-EDX pour les trois profils de freinage urbain, périurbain et autoroute

II.2.2. Morphologie des particules émises lors du profil de freinage « urbain »

Les particules d'usure des freins émises lors d'un profil de freinage « urbain » ont été collectées par impaction en cascade sur grille TEM puis analysées par SEM-EDX, comme décrit en chapitre 2. Elles ont des formes variables, comme illustré par quelques exemples présentés dans la Figure 35 : sphériques, angulaires/en paillettes ou agglomérées. Généralement, les particules de petite taille (diamètre de l'ordre de 100 nm) ont en majorité une forme sphérique (Figure 35 (a)). Ces particules sont généralement des particules carbonées (contenant en moyenne 80% atomique de carbone) avec un peu d'oxygène (10% atomique en moyenne) et la présence de soufre (S) ou potassium (K) en faibles proportions. La forme sphérique de ces nanoparticules atmosphériques indique généralement un mécanisme de formation à haute température par des procédés de conversion gaz-particules. Les structures angulaires et en paillettes (Figure 35 (b)) sont principalement associées aux particules riches en fer, généralement présentes dans une gamme de taille supérieure à 100 nm. Ces particules contiennent parfois du cuivre. Cette forme angulaire des particules atmosphérique est généralement associée à un procédé mécanique de formation (abrasion, broyage...). Les structures agglomérées (Figure 35 (c, d)) sont généralement des particules de quelques microns composées d'un mélange interne de composés, le carbone, l'oxygène, le fer, le cuivre, l'aluminium, le silicium, le soufre étant les éléments le plus souvent observés. Elles résultent très souvent de l'agglomération de plus petites particules. On peut donc conclure que ces différentes formes peuvent être associées non seulement à la taille et à la composition chimique des particules, mais aussi à leurs mécanismes de formation.

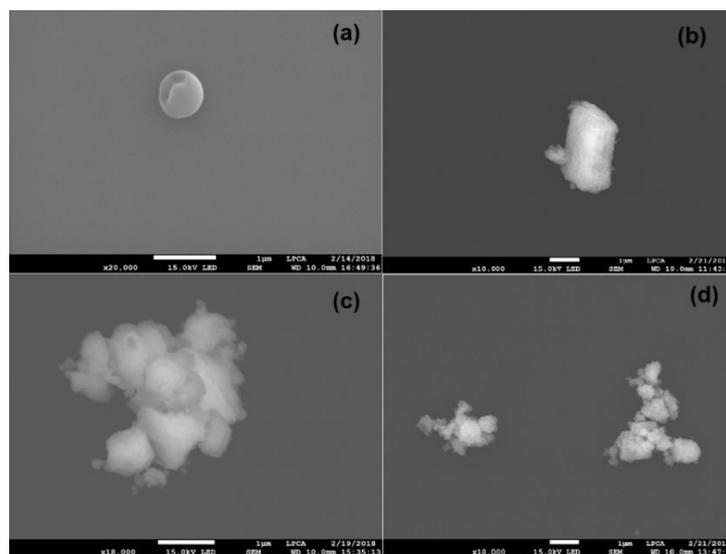


Figure 35 : Exemple de variabilité morphologique des émissions particulaires issues de freinages sur banc à rouleau.

II.2.3. La composition chimique des particules émises lors du profil de freinage « urbain »

Les particules d'usure des freins émises lors d'un profil de freinage « urbain » ont été collectées par impaction en cascade sur grille TEM. Environ 800 particules impactées sur les étages 0.1-1µm (intégrant le mode dit d'accumulation) et 1-10µm (intégrant le mode dit grossier) ont été analysées par MEB-EDX puis classifiées, comme décrit en chapitre 2. Les résultats de cette classification sont présentés dans le Tableau 15.

Particules d'usure des freins							
Mode d'accumulation (A) (n=612)			Mode grossier (C) (n=195)				
	BW-A1	BW-A2	BW-A3	BW-C1	BW-C2	BW-C3	BW-C4
	P= 29%	P= 24%	P= 47%	P= 5%	P= 2%	P= 76%	P= 17%
Dm (µm)	0.16	0.21	0.52	2.16	2.62	2.61	2.58
C	76.8	64.1	41.5	54.7	18.1	21.1	17.1
N	2.3						
O	18.1	22.4	28.5	32.6	35.7	29.7	26.6
Al		0.8	1.0		17.1	1.8	
Si		1.1	1.3	1.2		1.9	1.5
S	1.8			1.8			
Fe		10.3	23.4	8.7	25.2	38.3	53.8
Cu		1.2	3.6	0.8	3.2	6.4	

Tableau 15 : Composition chimique (en %massique) des 807 particules issues du profil de freinage « urbain » analysées par MEB-EDX. Dm = diamètre moyen. Chaque mode représente un étage de l'impacteur en cascade, A : l'étage 0.1-1 µm et C : l'étage 1-10 µm.

Les noms des clusters commencent par BW (pour « Brake Wear »), suivis de la lettre A ou C selon l'étage d'impaction considéré (pour « Accumulation » ou « Coarse » mode). Les particules d'usure des freins peuvent être classées selon 3 clusters distincts pour la catégorie de particules ayant un diamètre <1.0 µm (BW-A1, A2 et A3) et 4 clusters pour la catégorie de particules ayant un diamètre >1.0 µm (BW-C1, C2, C3 et C4). Les particules des freins présentent une grande diversité de leur composition chimique selon les modes de taille considérés. Pour le mode grossier, la plupart des particules (type BW-C3, représentant 76% de

particules grossières) forment un mélange complexe de carbone, d'oxygène et de fer, le cuivre étant également contenu dans une moindre mesure et l'aluminium et le silicium étant des éléments mineurs. La composition chimique de ce cluster est comparable à celle des plaquettes des freins et leur forme agglomérée (Figure 35 (c,d)) suggère de plus qu'elles proviennent en partie de processus d'agrégation de particules plus fines. Tout ceci suggère donc que ces particules grossières seraient majoritairement générées par friction mécanique des plaquettes. Environ 17% des particules du mode grossier (type BW-C4) correspond à des particules riches en fer mais ne contenant pas de cuivre. L'absence de concomitants du fer couplé à un déficit en carbone suggérerait que l'usure des disques de freins serait leur source probable. Par ailleurs, une faible part des particules associées au mode grossier correspond aux particules carbonées contenant également du fer et du cuivre (BW-C1, P = 5%), ou à des particules contenant de l'Aluminium (BW-C2, P = 2%). Cela reflèterait soit une origine des matériaux carbonés des plaquettes de frein (y compris le graphite et les fibres organiques) soit, plus rarement, de la vermiculite, souvent associé à l'amiante, et d'autres inclusions enrichies en aluminium et en fer.

Pour le mode d'accumulation, la plupart des particules des freins (BW-A2 et BW-A3, P = 71 %) correspond à des particules carbonées contenant également du fer dans une proportion variable (10,3 à 23,4 % en poids) et du cuivre dans une moindre mesure. Elles contiennent également de l'aluminium et du silicium comme éléments mineurs. Leurs compositions chimiques, qui sont proches de celles des plaquettes de frein, excluraient une origine liée au disque de frein (presque exclusivement composé de fer). En outre, 29 % des particules de cette fraction granulométrique (BW-A1, Tableau 15) est associée à des particules carbonées, tout en contenant de l'azote et du soufre comme éléments mineurs. Principalement de forme sphérique (Figure 35), elles proviennent probablement de la dégradation thermique des zones carbonées des plaquettes de frein. Les particules d'usure des freins du mode de nucléation (< 100 nm), formées à partir de précurseurs gazeux, sont trop petites pour émettre un signal détectable par SEM-EDX. Cependant, si on considère la composition chimique des plaquettes et du disque de frein, on peut supposer que la majorité de ces particules sont carbonées, le carbone étant parmi les éléments les moins réfractaires des systèmes de freinage. Par ailleurs, sur des plaquettes neuves, la forte teneur en composés carbonés volatiles est en effet perceptible olfactivement. Une fraction importante de ces particules nanométriques pourrait également être riche en métaux (Liati et al., 2019).

Toutes ces résultats, concernant les émissions d'un véhicule léger équipé de plaquettes de frein semi-métalliques, montrent que les particules d'usure émises seraient principalement le résultat

de la dégradation des plaquettes de frein (c'est-à-dire des dégradations chimiques et mécaniques) et non de l'usure du disque, à l'exception d'une petite fraction (17 %) de particules grossières. La majorité des particules analysées contiennent du fer (Tableau 15), par conséquent le fer, en tant qu'élément majeur à l'échelle des particules, peut être considéré comme un traceur pour les particules des freins en l'absence d'autres sources à proximité, d'autant plus qu'il est présent quel que soit la plaquette de type semi-métallique considérée (Tableau 13). Afin de discriminer ces particules issues de l'usure des freins d'autres particules émises hors échappement (provenant par exemple de l'usure des pneus ou de la chaussée), il sera possible de travailler sur les rapports de ces particules, notamment les rapport Fe/Si, Fe/Cu, Si/Al ou C/S. Plusieurs autres éléments sont proposés dans la littérature comme traceurs des particules des freins, par exemple l'antimoine, le baryum, le plomb ou le zinc (Iijima et al., 2007; Charron et al., 2019). Ce sont des additifs de friction (modificateurs de friction, charges et renforts) qui peuvent être ajoutés afin de modifier le coefficient de friction, soit comme lubrifiant pour diminuer ce coefficient, soit comme abrasif pour augmenter celui-ci (ou pour améliorer les propriétés thermo-physiques). Ces métaux sont différents d'un type de garniture de frein à l'autre selon les fabricants. Néanmoins, ils sont présents à l'état de trace dans la matière particulaire émise par l'usure des freins et leur identification nécessite d'une part des techniques d'analyse globale plus sensibles telle que la spectrométrie de masse (ICP-MS), et d'autre part des prélèvements adaptés avec la collecte d'une quantité beaucoup plus importante de matière particulaire émise que les quantités collectées dans cette étude utilisant l'analyse des particules individuelles.

II.2.4. Effet de l'éloignement à la source sur la composition chimique des particules

Les prélèvements de particules ont eu lieu en deux points distincts : le point source (S) situé à environ 80cm de la Source, et le point (A) situé à environ 5 mètre de la source à l'Arrière du véhicule, donc loin de la source. Nous avons vu que la granulométrie des particules émises par l'usure des freins est semblable en ces deux points, le but est ici de comparer leur composition chimique et rendre compte d'une éventuelle variation avec l'éloignement au système de freinage. Les essais ont été effectués en utilisant les profils de freinages urbains, afin de rester dans l'intervalle de températures des freins proche de celui rencontré en conditions réelles de conduite.

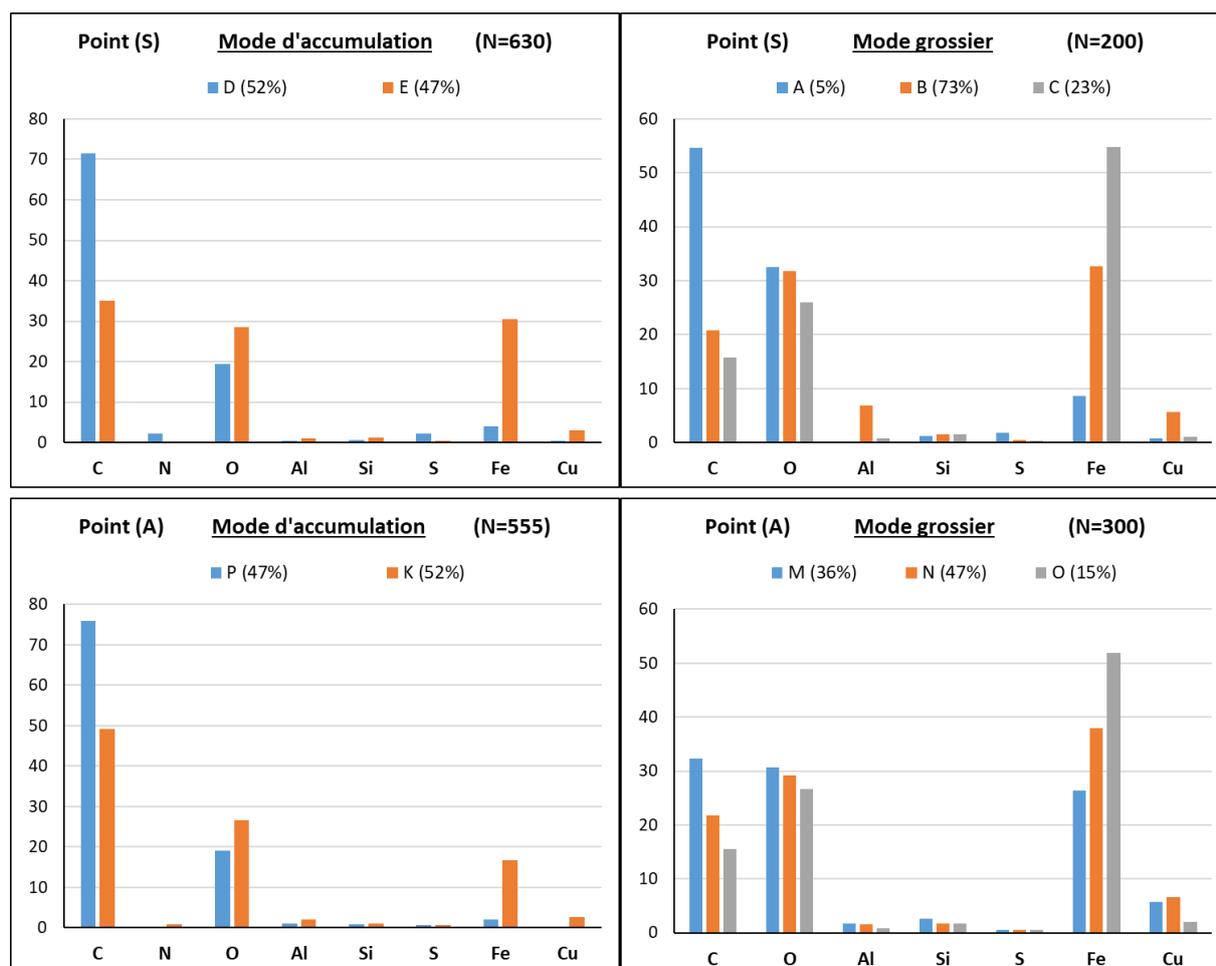


Figure 36 : Classification des PHE_{frein} analysées selon leur composition chimique (en % massique) sur 5 clusters : A, B, C, D et E pour le point (S) et les clusters M, N, O, P et K pour le point (A)

Les 850 particules analysées sont classées selon 2 et 3 clusters pour les deux modes d'accumulation et grossier, respectivement (Figure 36). On retrouve pratiquement les mêmes clusters pour les deux échantillons, avec des proportions variables. Les éléments chimiques identifiés dans les échantillons analysés sont : C, O, Fe, Cu, Al, Si, S, N. Le mode d'accumulation, contient en proportion égale, des particules riches en oxydes de fer avec du cuivre en faible mesure (Cluster E et K) et des particules carbonées, avec la présence d'une faible quantité de soufre et d'azote (Cluster D et P). Pour le mode grossier, la composition des clusters (A,B) et (M,N) est proche de celle des plaquettes des freins utilisées (Figure 33). Ceci justifie que les particules de ces clusters proviennent principalement de la friction mécanique des matériaux des plaquettes ou encore de l'agglomération des particules fines émise par le processus de dégradation thermique quand la température augmente. On trouve que 23% et 15% des particules analysées ont une teneur en fer supérieur à 50% atomique pour le point (S) et (A), respectivement (clusters C et O). Ces particules contiennent principalement des oxydes de fer avec une faible teneur en carbone. Elles sont donc considérées émises par l'usure du

Chapitre 3 : Les particules d'usure des freins

disque des freins. En effet, le matériau du disque de frein est un acier à faible teneur en carbone, généralement utilisé grâce à ses propriétés physiques et mécaniques.

On peut donc conclure que la composition chimique des particules émises par les freins entre un point proche de la source émettrice (S) et un deuxième point situé à environ 5 m de la source (A) et à une hauteur de 170 cm, ne varie pas considérablement. La dispersion des particules à cette distance n'a pas d'effet sur leur composition chimique : les mêmes modes granulométriques ont été retrouvés avec pratiquement la même composition chimique des particules en des proportions proches.

Chapitre 4 : Les particules du contact pneu-chaussée

I. Préambule

Les émissions du trafic routier contribuent fortement aux concentrations ambiantes de PM dans les zones urbaines (Amato et al., 2016; Karagulian et al., 2015; Pant and Harrison, 2013). Si les émissions de gaz d'échappement ont progressivement diminué en raison de mesures de contrôle de plus en plus fiables et de politiques réglementaires de plus en plus strictes, la part des émissions hors d'échappement, (qui rassemblent entre autres les particules provenant de l'usure des freins et des pneus et de la poussière remise en suspension) a tendance à augmenter (Amato, 2018; Thorpe and Harrison, 2008). Bien que plusieurs études se sont concentrées ces dernières années sur la caractérisation des particules émises hors échappement, on dispose de peu de données spécifiques aux particules générées par l'usure du pneu et de la chaussée, en d'autres termes les PHE_{pneu} ou aussi les "particules du contact pneu-route" (TRCP pour Tire Road Contact Particles). Ces particules comprennent non seulement les particules fraîchement émises par l'usure des pneus (TWP pour Tire Wear Particle) et de la chaussée (RWP pour Road Wear Particle) dues aux processus de friction et d'abrasion, mais aussi la poussière de route, remise en suspension en raison de la turbulence du véhicule (RsD pour Resuspended Road Dust). Cette poussière de route contient des particules terrigènes des sols environnants, mais aussi des particules préalablement déposées sur la route issues de l'échappement, de l'usure des freins, des pneus et de la chaussée (Gunawardana et al., 2012).

Les caractéristiques des particules issues du contact pneu-chaussée (TRCP) sont très variables dans la littérature, cette incertitude reflétant en partie la diversité des méthodes d'expérimentation et d'analyse (expériences en laboratoire ou sur route, position de l'orifice d'entrée de l'échantillon, limite de détection des instruments, densité variable des particules émises, bruit de fond...etc.). Les expérimentateurs soulignent par ailleurs la difficulté d'exclure la poussière présente sur la route et partiellement remise en suspension (Kim and Lee, 2018). À cela s'ajoute l'influence de facteurs tels que les conditions de conduite (vitesse constante, virages, freinages), le type de pneu, la charge du véhicule ainsi que la composition et la texture de la chaussée (Gustafsson et al., 2008; Hussein et al., 2008; Kreider et al., 2010; Mathissen et al., 2011; Park et al., 2018; Pirjola et al., 2010; Sjödin et al., 2010; Foitzik et al., 2018).

Pour rendre compte de la complexité des facteurs gouvernant ces émissions au contact pneu-chaussée tout en permettant l'étude de leur influence individuelle, nous avons effectué des

mesures embarquées de TRCP à l'aide d'un véhicule instrumenté. Pour rappel, les mesures et prélèvements ont été réalisés d'une part à l'arrière de la roue avant droite du véhicule (Figure 37) et d'autre part dans le creux de cette roue, ce dernier point de mesure permettant de capter les poussières de route remises en suspension et les particules émises par les freins lorsque le véhicule est respectivement à vitesse constante ou en phase de freinage (voir la chapitre 2 pour plus de détails).

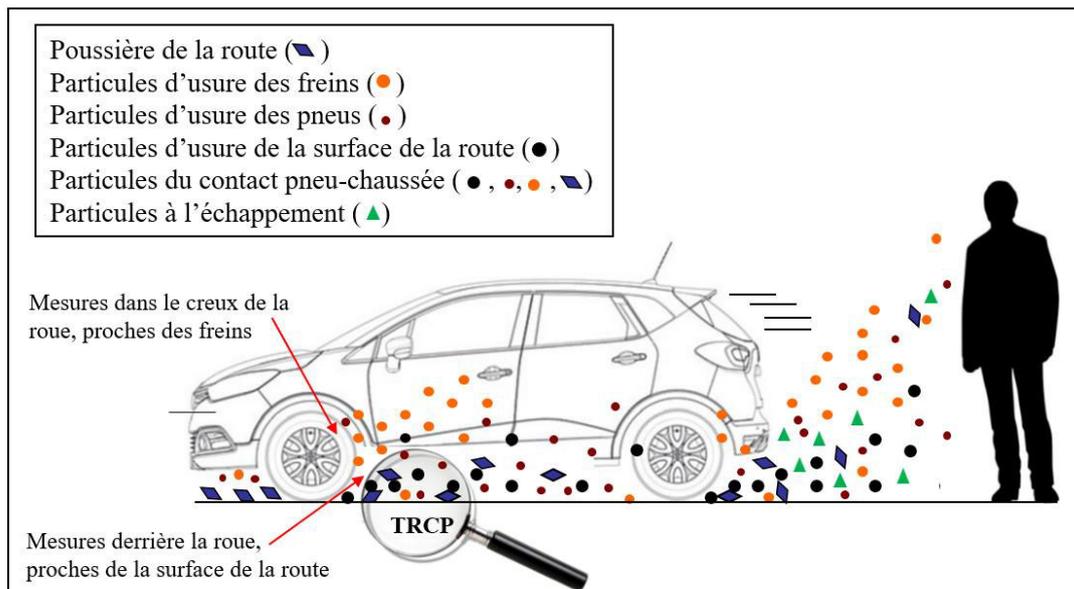


Figure 37 : schéma descriptif des différents types de particules émises par un véhicule routier

Les expérimentations ont été réalisées dans deux environnements complémentaires : sur une piste d'essai, supposée être un environnement semi-contrôlé, et sur route. Les mesures sur route concernent des secteurs urbains, péri-urbain et ruraux. Ces expérimentations, en plus de fournir des précisions sur l'influence de divers facteurs pris individuellement sur les caractéristiques physico-chimiques des TRCP, ont permis d'accéder à l'étude du rôle de la contamination de la chaussée ainsi que ceux des micro- et macro-texture.

L'ensemble des travaux présentés dans la suite de ce chapitre sont extraits de trois articles scientifiques : la première partie, concernant les caractéristiques des émissions de TRCP et leur évolution lors de leur dispersion en champ proche dans l'atmosphère, est issue d'un papier soumis en juillet 2020 (Beji et al., subm) et d'un article déjà publié (Beji et al., 2020). La seconde partie, concernant la morphologie et la composition chimique des TRCP, est extraite d'un article qui sera complété et soumis prochainement dans une revue internationale à comité de lecture (Beji et al., in prep). Afin de ne pas alourdir la lecture de ce manuscrit et ne pas être redondant avec les chapitres 1 et 2, seuls les résultats et discussions de ces articles sont repris ici, mais l'intégralité de l'article publié est présentée en annexe 6. Donc, ce chapitre est rédigé

partiellement en anglais et afin d'en faciliter la lecture, le tableau ci-dessous reprend les types de particules étudiées (description) et définies jusqu'à présent et leurs correspondances en anglais, ainsi que leurs acronymes.

Description	Description en anglais	Acronymes
Particules émises à l'échappement	Exhaust particles	EP
Particules émises hors échappement	Non-exhaust particles	NEP
Particules du contact pneu-chaussée (mesurées à l'arrière de la roue) (PHE_{pneu})	Tire-road contact particles Rear-of-wheel particles	TRCP
Particules d'usure des pneus	Tire wear particles	TWP
Particules d'usure de la surface de la route	Road wear particles	RWP
Particules d'usure de pneus et de la surface de la route	Tire and road wear particles	TRWP
Particules d'usure des freins (PHE_{freins})	Brake wear particles	BWP
Poussière de la route remise en suspension	Re-suspended road dust	RsD
Particules dans le creux de la roue (proche des freins)	Backspace-of-wheel particles	BsWP

Tableau 16 : Description des différents types de particules, leur correspondances en anglais ainsi que leur acronymes

II. Caractéristiques des particules du contact pneu-chaussée et évolution lors de leur dispersion en champ proche

Since exhaust particulate emissions are subject to increasingly stringent standards, the share of non-exhaust particulate (NEP) emissions is bound to increase. In nearly thirty years, European standard thresholds for exhaust particulate emissions have been reduced by a factor of over 30 (from 140 mg/km to below 4.5 mg/km between the Euro 1 and Euro 6d standards) (EEA, 2016). This reduction has been implemented despite strong differences between measurements carried out on the road and on chassis dynamometers (ICCT, 2017). Over the past few decades, attention has been shifted to NEP emissions, especially particles emitted by the braking system or the tire-road interface. The increasing complexity of materials used in brake pads and tires, coupled with the limited amount of updated information provided by manufacturers, would suggest that a vast field of study will emerge in the coming years (Blau, 2001; Camatini et al., 2001; Lindenmuth, 2006). In addition, the toxicity of chemical compounds used in materials' manufacturing (heavy metals, persistent organic compounds, flame retardants, endocrine

disruptors, nanopowders, etc.) underscores the potential of NEP to exert adverse effects on the health of ecosystems adjacent to roads, as well as on the human populations inhabiting these ecosystems (Kreider et al., 2010; Stafoggia and Faustini, 2018; Charron et al., 2019).

It is widely accepted that the atmospheric loading of NEP can be comparable to that of exhaust particles (Lenschow et al., 2001; Querol et al., 2001) and will ultimately dominate due to the transition toward hybrid and electric vehicles. In urban areas, NEP emissions are estimated to account for a few tens of percent up to > 70% of PM₁₀ (i.e. a class of particles with a mean diameter of 10 µm) (Lenschow et al., 2001; Querol et al., 2004; Thorpe et al., 2007; Harrison et al., 2012). In a city street environment, tire fragments produced by wear can alone constitute between 1 and 10 µg/m³ of air or a few percent of PM₁₀ (nearly 460,000 tons of rubber were dispersed along European roads in 2006: (Wik and Dave, 2009)). NEP emission factors identified in databases (Copert 4, EMEP and PIARC) and the literature (Abu-Allaban et al., 2003; Ketzler et al., 2007; Bukowiecki et al., 2010) range from less than 5 mg/km/vehicle to as high as 50 mg/km/vehicle for passenger cars and from 100 mg/km/vehicle to over 1,000 mg/km/vehicle for heavy trucks. The relative contributions of resuspension and wear (tires, brakes, road surface) to NEP emissions lie on the order of 50/50 for passenger cars and 75/25 for heavy-duty vehicles. However, these ratios should only be considered as a guide since they depend on many variables, including vehicle dynamics, tire and road surface properties, and weather conditions.

Studies devoted to characterizing tire wear particles (TWP) have been mostly based on roadside and laboratory measurements using tire simulators (such as inner and outer drum test benches); moreover, they more rarely comprise experiments carried out on the road (Kwak et al., 2014, 2013; Pirjola et al., 2010). Simulations demonstrate that the particles collected at the rear of instrumented wheels (TRCP) can be smaller than expected (Thorpe and Harrison, 2008). Depending on the simulated driving conditions, TRCP would fall in the ultrafine (peaking at 20-30 nm), fine (approx. 50% by mass of emitted PM₁₀) and coarse size classes (Grigoratos et al., 2018). The TRCP generated by means of drum test benches originate mainly from tire wear, while bearing in mind that for any given vehicle, only 15% of the TRCP > 0.3 µm collected on the road actually come from its own tires (Kreider et al., 2010). TRCP emissions measured in the laboratory and on the road may however differ, as a result of: the impossibility of completely reproducing the stresses that develop at the tire-pavement interface; the resuspension induced by the vehicle body or nearby traffic; weathering and variations in asphalt concrete roughness,

including contamination by dust from the nearby environment and multiple road traffic emissions.

In fact, measurements conducted on the road lend insight into the complexity of the emission mechanisms of both TRCP and abraded particles (i.e. from tires and the road surface: TRWP). This complexity can in part be resolved by coupling on-road measurements with data obtained under semi-controlled conditions, which are reflective of actual driving conditions. This study investigates the influence of driving conditions and road texture on the emission dynamics and size distribution of TRCP and TRWP. The data acquired seek to answer the following question: “What are the determinants for TRCP emissions on the road, and to what extent do these determinants also affect the dynamics of TRWP emissions?” Our search for an answer led to employing a two-step strategy involving a simultaneous on-road assessment of vehicle parameters and particulate emissions followed by a test track investigation of the relevant parameters previously identified. The results obtained have made it possible to propose mechanisms that explain the dynamics of TRCP and TRWP emissions on the road, as well as strategies to limit emissions depending on the vehicle dynamics, road surface properties or the type of driving area.

II.1. Determinants of TRCP emission dynamics on the road

It was generally acknowledged that the driving speed can decisively alter the dynamics of TRCP emissions. The data obtained from on-road measurements (more information on materials and methods in Chapter 2 of this report) confirmed this assertion while nuancing it at the same time. As was the case in the study by Mathissen et al., (2011), the slope-to-intercept ratios for the curves plotting total concentration measured in number or mass by the ELPI device (namely C_{TRCP}) vs. driving speed were low (i.e. less than 0.01, Fig. S2 from (Beji et al., *subm*) presented in Annexe 3). In contrast, in considering the average C_{TRCP} values of sections traveled at constant speed, exponential increases ($r^2 > 0.90$) were found above 70 km/h. Such correlations were identified despite a significant increase in the dilution rate, thus highlighting that ELPI TRCP emissions (hereinafter referred to as E_{TRCP}) per unit of time intensify with driving speed (Figure 38). An estimation indicated that TRCP emissions for the instrumented wheel were close to 10^9 particles/s (or 0.05 mg/s) at 90 km/h, and its magnitude was well approximated by the following power trends:

$$\begin{aligned} E_{TRCP} (\text{particles/s}) &= 4.0 \cdot 10^6 v^{1.22}; & r^2 &= 0.70, p < 0.01 \\ E_{TRCP} (\text{mg/s}) &= 5.8 \cdot 10^{-4} v^{1.04}; & r^2 &= 0.60, p < 0.01 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 4})$$

where “v” denotes the driving speed in km/h. These relationships incorporate the changes in both the airflow velocity and orientation of streamlines arising from the tire-road interface with changes in driving speed. However, they should only be considered as indicative as most TRCP were induced by resuspension, and a significant percentage of emissions was potentially aged TRCP deposited on the pavement and then re-emitted a variable number of times. In addition, turbulence and particulate emissions from road traffic were more likely to affect the concentration and size distribution of TRCP recorded at low speeds. Most TRCP were in the $< 0.1 \mu\text{m}$ range by number and $0.05\text{-}0.40 \mu\text{m}$ or $1.0\text{-}10 \mu\text{m}$ by mass, i.e. roughly 90% and 80%, respectively. It should also be noted that relatively constant evolutions ($r^2 < 0.10$) were found when expressing E_{TRCP} values per kilometer and plotting them vs. driving speed. On the one hand, the limited overall variation in emissions per kilometer could be explained by a quasi-linear increase of temporal emissions with speed (Eq. 4) while on the other hand, the dispersion of individual values stems from local variations in speed-independent factors, e.g. pavement texture, road surface contamination with dust, road traffic intensity.

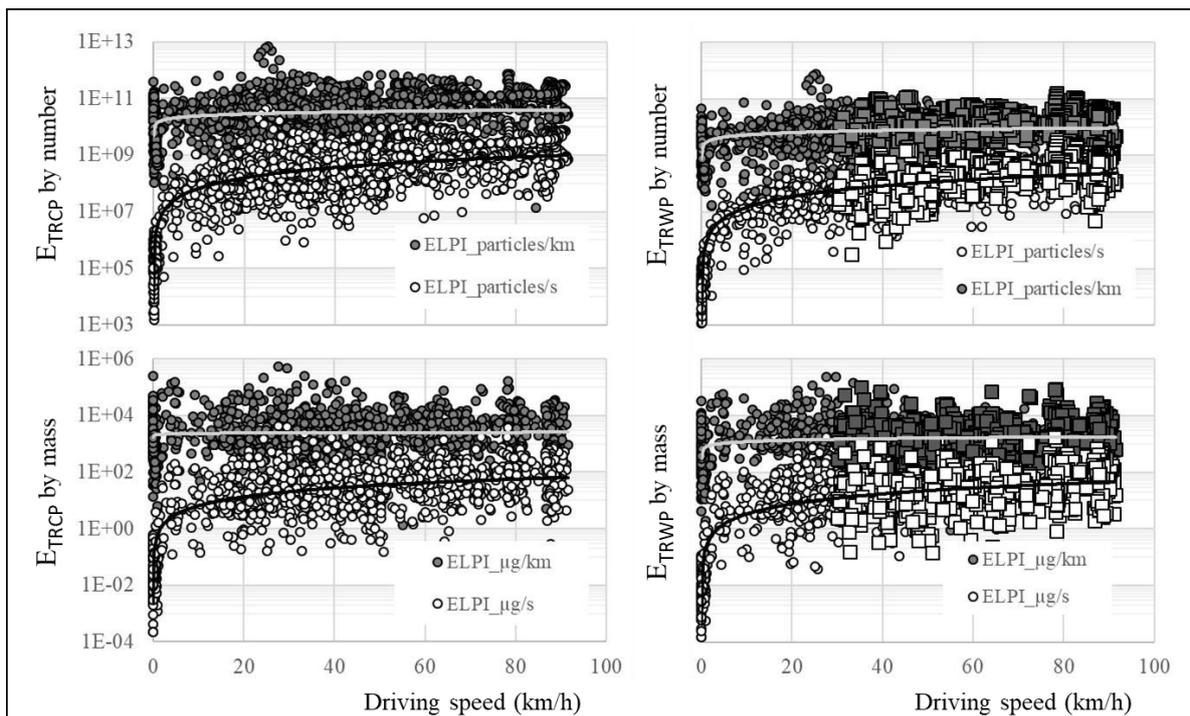


Figure 38: Evolution of TRCP and TRWP emissions, in number (upper panels) and mass (lower panels), measured on the road vs. driving speed. The empty and filled circles stand for emissions per unit of distance and time, respectively. The square symbols refer to situations where TRWP contamination by exhaust and brake particles was limited. While the fitting curves account for the entire dataset, the square symbol data were used to formulate Equation 6.

Pearson's r^2 coefficient in (Eq. 4) underscores that additional factors do affect TRCP emissions. As expected, several speed-dependent parameters (i.e. fuel consumption, engine speed, throttle

opening) were positively correlated with the TRCP emission rate per unit of time. Remarkably, no overall correlation with tire temperature could be found, except at low speeds: a significant increase in E_{TRCP} values accompanied the rise in tire temperature or drive shaft torque at speeds slower than 5 km/h ($0.07 < r^2 < 0.16$, $p < 0.05$, Fig. S3 from (Beji et al., *subm*) presented in Annexe 3). This finding most likely reflects a mechanical heating of the tread and particle detachment from the tire and road surface that would have occurred during the first few moments of driving or acceleration (e.g. when starting up the vehicle from a standstill). Particle detachment can be thought of as the removal of weakly bound solids, i.e. including tire parts, metal inclusions and dust fragments; it becomes more prevalent with an increase in: stresses exerted at the interface between tire and pavement, centrifugal forces on the tire tread and the flow of air around the wheel. Detachment was also evidenced at the initiation of high-speed accelerations by sudden changes in the TRCP emission dynamics in the form of concentration peaks (Figure 39), despite the absence of a trivial relationship between peak height and acceleration intensity. Most peaks correspond to an increase in the torque exerted on the wheel, in tire temperature as well as in the number concentration of coarse particles within the 0.05-0.25 μm size range and, more markedly, within the 1-10 μm interval (multiplicative factors of 1.1-1.3 and 1.2-2.5, respectively). This interval was consistent with the size of particulate contaminants observed on the tire tread.

Like in the acceleration case study, decelerations were accompanied by sudden increases in E_{TRCP} values. Let's note however that E_{TRCP} is a simple function of neither the pressure exerted on brake pads nor the deceleration rate. For instance, mild braking at 80 km/h can generate twice as many particles as heavy braking at 30 km/h. The particulate concentrations recorded during decelerations were among the highest, i.e. close to $1.5 \cdot 10^{10}$ particles/ m^3 or $1,000 \mu\text{g}/\text{m}^3$, yielding emission peaks approaching 10^9 particles/s and 3.5 mg/s, respectively. At the same time, the proportion of coarse particles in the emissions was increasing considerably by number: within the size range of 0.05-0.25 μm and, especially, within the 1-15 μm interval (multiplicative factors of 1.1-1.2 and 1.3-7.0, respectively). These ranges are consistent with the BWP sizes reported in the literature (Beji et al., 2020), though the data acquired do indicate a higher proportion of particles larger than a micron. It is therefore likely that emitted particles or particles deposited on the pavement will agglomerate at the tire-road interface during braking. These may grow to a size of several micrometers or fragment in order to form new agglomerates. Braking strength and wheel speed would then partly control the agglomeration dynamics and the emission of the particles formed.

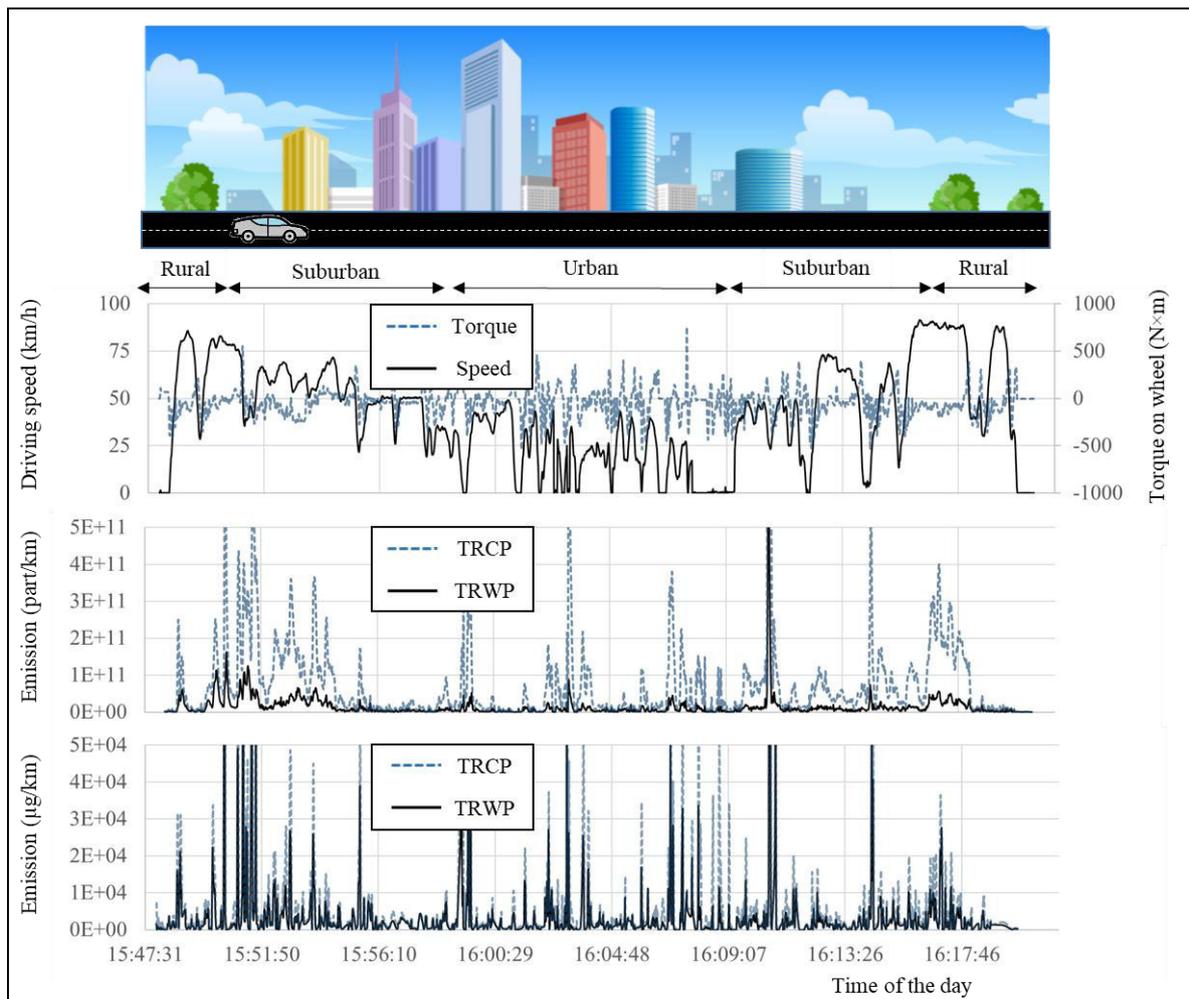


Figure 39: Changes in two key vehicle variables (driving speed and torque on the instrumented wheel) and particulate emissions per kilometer as a function of the area traversed.

The coincidence of braking situations and TRCP emission peaks, as well as the proximity between observed particle sizes during accelerations and decelerations, further suggests that: i) the TRCP measured during decelerations accounted for a statistically significant proportion of BWP; and ii) BWP deposited on the pavement and tire surface were potentially re-emitted during accelerations. Re-emission would involve resuspension, detachment and wear processes. The presence, on both the tire tread and surface of the coarsest TRCP, of metal fragments enriched with elements found in brake pads and BWP (i.e. Fe, Ba, Al and Zn) reinforces this hypothesis. Based on our observations, the existence of composite TRCP, comprising BWP, TWP, road wear particles (RWP) and/or other mineral inclusions, was definitely likely; this inquiry would require further research in order to assess environmental stability and toxicity.

II.2. Determinants of TRWP emission dynamics on the road

Strong and meaningful correlations were derived between the number concentrations measured at the rear and in the backspace of the instrumented wheel ($0.40 < r^2 < 0.86$, $p < 0.01$). A good level of agreement was also found between size distribution in the intervals typically associated with resuspension particles, i.e. in the nanometric and coarse size ranges. For these reasons and under specified conditions, the particles aspirated in the backspace of the wheel would be representative of the resuspension particles in TRCP emissions. In other words, concentrations recorded at the rear and in the backspace of the instrumented wheel can be associated with the presence and absence of TRWP, respectively. The proportion of TRWP can thus be estimated by subtracting the normalized concentration measured in the backspace of the wheel from that measured at the rear of the tire. This calculation assumes that residual particles present on the tire tracks of the pavement were refractory and therefore relatively unaffected by the crossing of the instrumented wheel (see below). It was moreover postulated that the influence of the particle detachment process was limited, except in acceleration situations or when driving on heavily dust-contaminated roads. A similar postulate was formulated for BWP contamination during heavy braking situations.

The TRWP size distribution was mostly bimodal (Figure 40); emissions mainly fell in the size ranges of $< 0.03 \mu\text{m}$ and $0.05\text{-}0.30 \mu\text{m}$ by number and $0.1\text{-}0.6 \mu\text{m}$ and $1.0\text{-}15 \mu\text{m}$ by mass. When visible, the mass-weighted sub-micron fraction of TRWP was much less prominent than that of TRCP. In the size ranges of the maxima, these two modes made up 5-60% (40% on average) and $< 5\text{-}50 \%$ (25% on average) of TRCP emissions, respectively. The PM_{10} TRWP were close to 20 % of the PM_{10} TRCP, resulting in individual PM_{10} RWP and PM_{10} TWP emissions of $< 0.1\text{-}150$ (average of 2.5) mg/km/vehicle. This calculation assumes that the TWP/RWP ratio is close to unity, i.e. a PM_{10} RWP of 3-8 mg/km/vehicle compared to 2.4-9.0 mg/km/vehicle for TWP (EMEP and EEA, 2016). A similar approach has indicated that $\text{PM}_{2.5}$ TRWP would average 18% of the measured $\text{PM}_{2.5}$ TRCP concentrations, thus leading to individual $\text{PM}_{2.5}$ RWP and $\text{PM}_{2.5}$ TWP emissions of $< 0.1\text{-}75$ (average of 1.2) mg/km/vehicle.

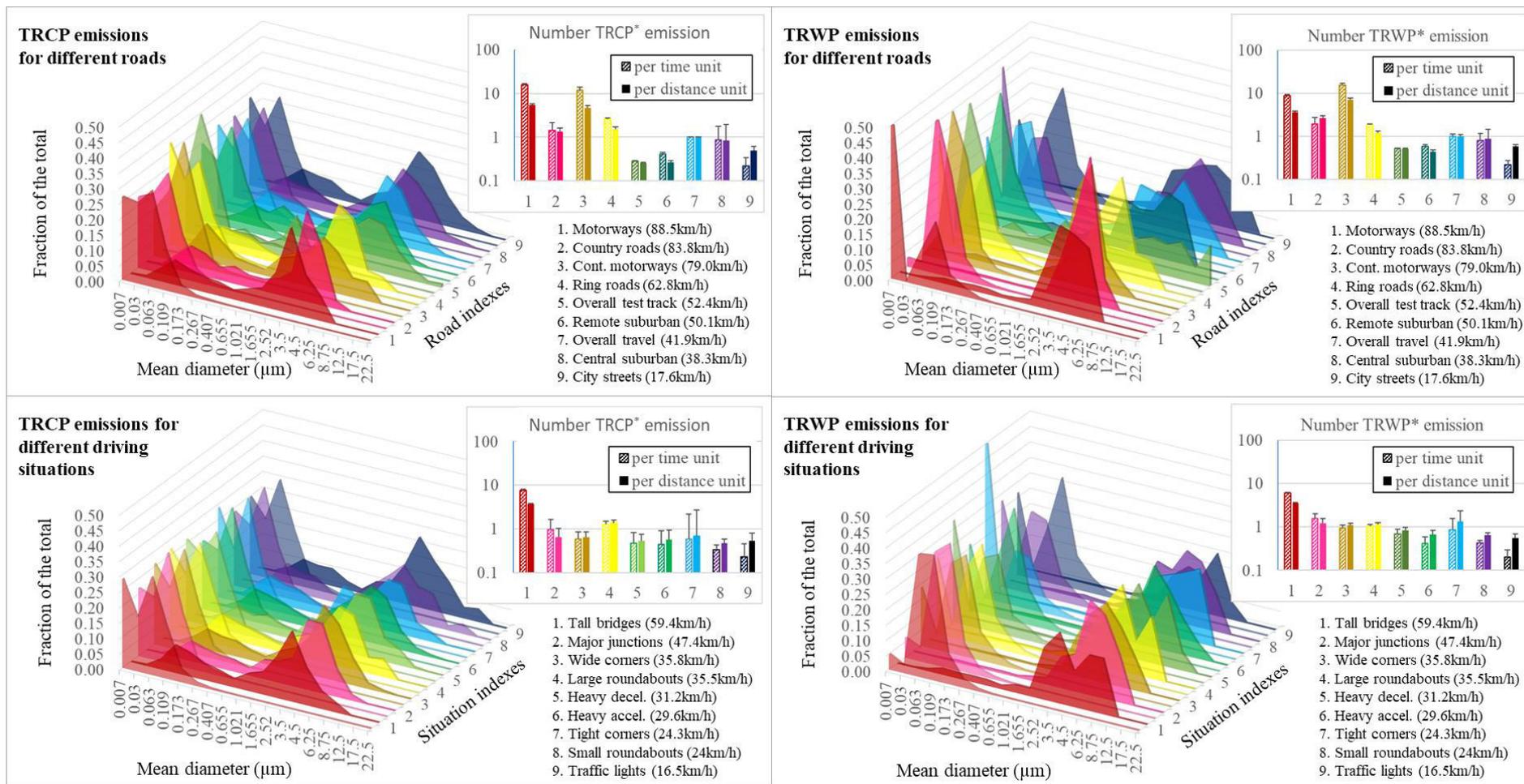


Figure 40: Standardized size distributions and relative contributions (in the form of bar charts +1 S.E.) of TRCP and TRWP for various types of roads (upper panels) and driving situations (lower panels). The proposed size distributions involve ELPI and OPC data. The data associated with the 1.0-5.0 μm size range common to both devices were used to splice their signals. The asterisk in the bar charts indicates that these were in fact relative contributions, derived by dividing the emissions per time (dashed bars) or distance (solid bars) by the corresponding average values obtained over the 25-km route

Our data lie within the lower limit of the emission factor values available in the literature, which reflects the inability of on-board measurement devices to monitor particles larger than a few tens of micrometers whose contribution by mass is probably quite significant. These data however partly confirmed the results obtained using road simulators, which highlighted that the size distribution of TRWP was most often dominated by nanoparticles (0.02-0.09 μm) (McAtee et al., 2009a; Grigoratos and Martini, 2014; Grigoratos et al., 2018). Our measurements further show that the nanoparticles dominated in number for 45-50% of the driving time. Their contribution to TRWP emissions increased with time, while the ratio of $< 0.03 \mu\text{m}$ to 0.05-0.30 μm size categories decreased with tire temperature ($0.14 < r^2 < 0.25$, $p < 0.01$). This finding suggests that the categories $\text{TRWP}_{<0.03\mu\text{m}}$ and $\text{TRWP}_{0.05-0.30\mu\text{m}}$ would originate from distinct sources or mechanisms, e.g. the repeated wear of contaminants that continuously accumulate on the tire tread or the primary emission of abraded particles at the tire-road interface.

To refine these results, the influence of driving conditions on TRWP emissions was examined for road sections where $|\text{dv}/\text{dt}|$ was less than 0.2 m/s^2 and speed remained in the 30-90 km/h interval. Assuming that the TWP/RWP ratio lies close to unity, then E_{TWP} by mass and per kilometer would barely increase with speed or exceed the mass loss specified by the tire manufacturer: 20 mg/km/vehicle. In fact, the E_{TWP} averages ranged from 2 to 3 mg per kilometer per vehicle, yet individual values varied widely within a range of 0.08 to 20 mg/km/vehicle. This limited increase nevertheless indicates a moderate intensification of tire and/or pavement wear mechanisms with speed, thus making high-speed road sections preferred sites for atmospheric air mass contamination with TRWP. In contrast with the emissions per mass and per kilometer, E_{TRWP} values per second increased significantly with driving speed (Figure 38). The values calculated for the instrumented wheel were well fit by the following relationships (Eq. 5):

$$\begin{aligned} E_{\text{TRWP}} (\text{particles/s}) &= 9.1 \cdot 10^5 v^{1.26} ; & r^2 &= 0.84, p < 0.01 \\ E_{\text{TRWP}} (\text{mg/s}) &= 2.1 \cdot 10^{-4} v^{1.18} ; & r^2 &= 0.72, p < 0.01 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 5})$$

It logically follows that under specified conditions, the proportion of TRWP in number-weighted TRCP emissions is either relatively constant or gradually increases with speed. These proportions were calculated at 26%-27% by number and 57%, 61%, 64% and 66% by mass at 30 km/h, 50 km/h, 70 km/h and 90 km/h, in this order. Pearson's r^2 (Eq. 5) coefficients highlighted that driving speed was the principal factor responsible for the recorded variations in E_{TRWP} values. At high speeds, the smaller contribution of particles resulting from

resuspension can be explained by both the intensification of wear mechanisms (most likely of the tire tread) and a lower degree of pavement dust contamination. While the former process would seem to prevail (Wong, 2001; Manas et al., 2009), the effect of the latter cannot be minimized (Thorpe et al., 2007). Compared to the hard shoulder of the motorway, the gravel making up the tire tracks actually revealed fewer particle deposits and smaller particle sizes (Changarnier et al., 2018). These less numerous particle deposits were often optically opaque, which suggests a greater content of high atomic number elements. The coarser particles initially present on the gravel would have been caught at high speed on the vehicle's tire tread or else broken into smaller pieces. The fragments would have been carried away by the induced heterogeneous turbulence, thus enhancing the apparent contribution of wear particles. The importance of this observation lies in the fact that the remaining particulate contaminants can act as a third body altering the TRWP production mechanism. In contrast to tire sidewalls or grooves, a multitude of metal fragments and mineral inclusions along the tread were found as sources of local punctures or tears, which implies that reducing TRWP emissions requires measures adapted to the driving speed as well as to the degree and composition of road contamination. Such measures may include more frequent sweeping or vacuuming of city streets and suburban roads, plus the implementation of wear-resistant materials for tires and high-speed road pavements. In addition, above 70 km/h, a limited decrease in both maximum driving speed and the magnitude of speed variations can significantly lower TRCP and TRWP emission rates.

Among other factors capable of affecting TRWP emission rates, the influence of tire temperature and road slope was specifically evaluated. As was the case for TRCP, E_{TRWP} per second increased with tire temperature and drive shaft torque at speeds below 5 km/h ($0.12 < r^2 < 0.14$, $p < 0.05$, Annexe 3, Fig. S3) and, more episodically, at the start of the highest accelerations (Figure 39). This finding suggests that the detachment of particulate contaminants from the pavement and tire tread (see the previous paragraph and Section 3.1) could also affect TRWP emission through generation of a third body promoting pavement abrasion and/or point tears in the tire tread. With regard to the influence of road slope, all measurements were carried out at speeds between 55 km/h and 65 km/h. Data show that TRWP emissions exhibit higher percentages of particles smaller than $0.03 \mu\text{m}$ when climbing or descending 5-8% slopes. These increases (between 60% and 90% by number) were recorded to the detriment of $0.05\text{-}0.30 \mu\text{m}$ particles (between -15% and -25%), thus indicating that high-speed driving on steep roads can alter the TRWP size distribution in a way that favors the emission of nanometric particles.

Moreover, the percentage of micrometric TRWP above 3 μm also increased when climbing or braking during descents. Recorded changes in the size distribution suggest: i) development of the abrasion mechanisms more toward the depth of the tire tread and/or road surface; ii) establishment of particle agglomeration mechanisms or ii) contamination by coarse particles (including BWP) from the vehicle or surrounding road traffic.

II.3. Spatial distribution of emissions in relation to the areas being crossed

Previous studies have pointed out that urban driving is often associated with higher wear per kilometer. Accordingly, more tire tread and asphalt are being lost during acceleration, braking and cornering, and the amount of material lost would thus tend to be greater near heavily-trafficked junctions and on road bends. The ELPI data locally contradicted this assertion because both number- and mass-weighted TRCP and TRWP emissions could be significantly lower in urban areas than in the remainder of the crossed areas ($p < 0.05$, Figure 40), except for remote suburban roads (i.e. close to the metropolitan fringe). This finding primarily reflects the lower driving speeds and numerous idling periods associated with urban driving. The limited emissions for remote suburban roads can be explained by a combination of moderate speeds (around 50 km/h) and frequent sweeping or vacuuming of the pavement. This reasoning equally applies to more centrally located suburban roads. However, due to the increase in road traffic, both exhaust and locally re-suspended particles were more likely to be superimposed on TRCP and TRWP vehicle emissions. In fact, compared to data from remote suburban locations, TRCP and TRWP emissions in more central suburban areas exhibit higher proportions of particles smaller than 0.03 μm or larger than 1.0 μm .

As could be expected, the highest emissions were recorded on the motorway or country roads. Their ELPI-averaged emissions exceeded the values for city streets, suburban and ring roads by factors of 3-12 and 2-21, 2-18 and 6-10, and 2-4 and 2-5 by number and mass for TRCP and 4-20 and 2-24, 3-14 and 2-8, and 3-6 and 2-6 by number and mass for TRWP, respectively. The overall disparity increases not only with the difference in driving speed but also with the degree of apparent road surface dust contamination. Country roads and motorways were more prone to increased particulate deposition from adjacent industrial facilities or agricultural activities. The influence of pavement dust contamination was evaluated by comparing the emissions from uncontaminated and contaminated lanes of the same motorway section located near a stone quarry exit (items numbered 1 and 3 in the upper panels of Figure 40). This evaluation was carried out after correcting for the speed difference, i.e. less than 10 km/h. On the one hand, at

80-90 km/h, E_{TRCP} and E_{TRWP} values increased by factors of 0.5-2.4 (average: 1.2) and 0.7-2.6 (average: 1.7), respectively. Yet on the other hand, OPC data show a sharp increase in coarse TRCP and TRWP emissions, i.e. by factors of 2.4-5.6 (average: 3.9) and 1.2-4.5 (average: 2.6), respectively. Increases were most pronounced for particles larger than one micron, particularly in the 1-5 μm size range: multiplicative factors of 1.9-7.2 (average: 4.9). The data overall suggest that the mobilizable fraction of particulate contaminants less than one micrometer in diameter was likely small. Put otherwise, although micrometric dust particles were readily driven off, the persistence of a third body (probably made up of refractory, i.e. hardly mobilizable, submicron particles) considerably increased the wear of both pavement and tire tread. The presence of refractory contaminants in the form of submicron particles was corroborated by microscopic observations showing the smaller diameter of dust aggregates deposited on the gravel constituting the tire track surface. It is worth noting that regular pavement cleaning would have the benefit of limiting emissions of both TRCP and TRWP. However, since a notable share of the submicron particles deposited on the pavement was due to wear processes, it is likely that TRWP emissions will progressively intensify after cleaning until a new equilibrium state has been reached.

Extending this line of investigation further, the magnitude of TRCP and TRWP emissions was probed for various structural elements and equipment affecting road traffic (bar charts in Figure 40). The data show that total emissions were highest for high-grade bridges, followed by heavily-trafficked junctions or large roundabouts (items numbered 1, 2 and 4 in the bar charts, lower panels of Figure 40). Depending on the data weighting, the difference in relative emissions for the last two structures and the entire route was not always significant at the 0.05 confidence level. This observation suggests that the dynamics of TRCP and TRWP emissions would be more sensitive to road slope than to steering angle. However, the role of the steering angle should not be overlooked, as emissions increase significantly when cornering at 25-35 km/h. As regards TRCP, the multiplicative factors for the widest (i.e. steering angle below 40 degrees) and tightest (steering angle exceeding 40 degrees) corners were in the 1.4-3.1 (average: 2.1) and 1.7-3.7 (average: 2.8) ranges, respectively. The corresponding TRWP values were 1.5-2.1 (average: 1.8) and 1.4-3.5 (average: 2.6). The data have been corrected for the difference in driving speed with respect to steering angle. The increase was fairly consistent across TRCP size classes, which means that cornering did not substantially modify the shape of their size distribution curves. This reasoning is also partly true for TRWP emissions, except for particles $< 0.03 \mu\text{m}$, which exhibited a stronger increase of their number-weighted contribution:

multiplicative factors for the widest and tightest corners of 2.6 ± 0.7 and 7 ± 2 , respectively. Moreover, the lowest emissions were typically found for structures with driving either at significantly reduced speed or stopped, i.e. small roundabouts or traffic lights. The latter case however was depicted by increased contamination in the exhaust particle size range during startup. Once again, the data underscore the central role played by speed in controlling TRCP and TRWP emissions and, consequently, the potential benefits of structural elements that reduce speed without disrupting traffic flow.

II.4. Assessment of TRCP emission dynamics on the test track

Results on the influence of speed and its variation on TRCP emissions have been published in another paper (Beji et al., 2020); they confirmed that TRCP emissions on the test track were mostly in the $< 0.1 \mu\text{m}$ range by number, with an accumulation mode centered at $0.2\text{-}0.3 \mu\text{m}$ and a major coarse mode centered at $2\text{-}4 \mu\text{m}$ by mass. The data show a strong increase in emissions at higher speeds and during the most intense accelerations. Regarding decelerations, TRCP emissions increased with both braking intensity and speed at the start of braking. The strongest accelerations ($> 2.50 \text{ m/s}^2$) favored the production of particles smaller than $0.1 \mu\text{m}$, while higher speeds and heavy high-speed decelerations increased the rate of coarse particles. All these observations were consistent with the data obtained from on-road measurements. However, on-road measurements were unable to give access to the TRCP emissions associated with the most extreme accelerations and decelerations and, therefore, to nano- and micrometric particles associated with more intense road dust fragmentation or pavement and tire wear at higher temperature.

Another advantage of test track measurements is the possibility of assessing the influence of pavement texture (Tableau 4) on the TRCP emission rate (Figure 41). At a speed of 50 km/h , the relative TRCP concentration (i.e. divided by the average concentration measured on AC2 pavement and after background subtraction) decreased linearly with increasing microtexture (Eq. 6):

$$R_{\text{TRCP}} = -1.3 R_{\text{MicTex}} + 2.1 ; \quad r^2 = 0.90, p < 0.05 \quad (\text{Eq. 6})$$

where R_{TRCP} denotes the ratio of the average TRCP concentration measured on the pavement to that of the AC2 pavement, and R_{MicTex} (resp. R_{MacTex}) the ratio of the corresponding micro/macrotexure values.

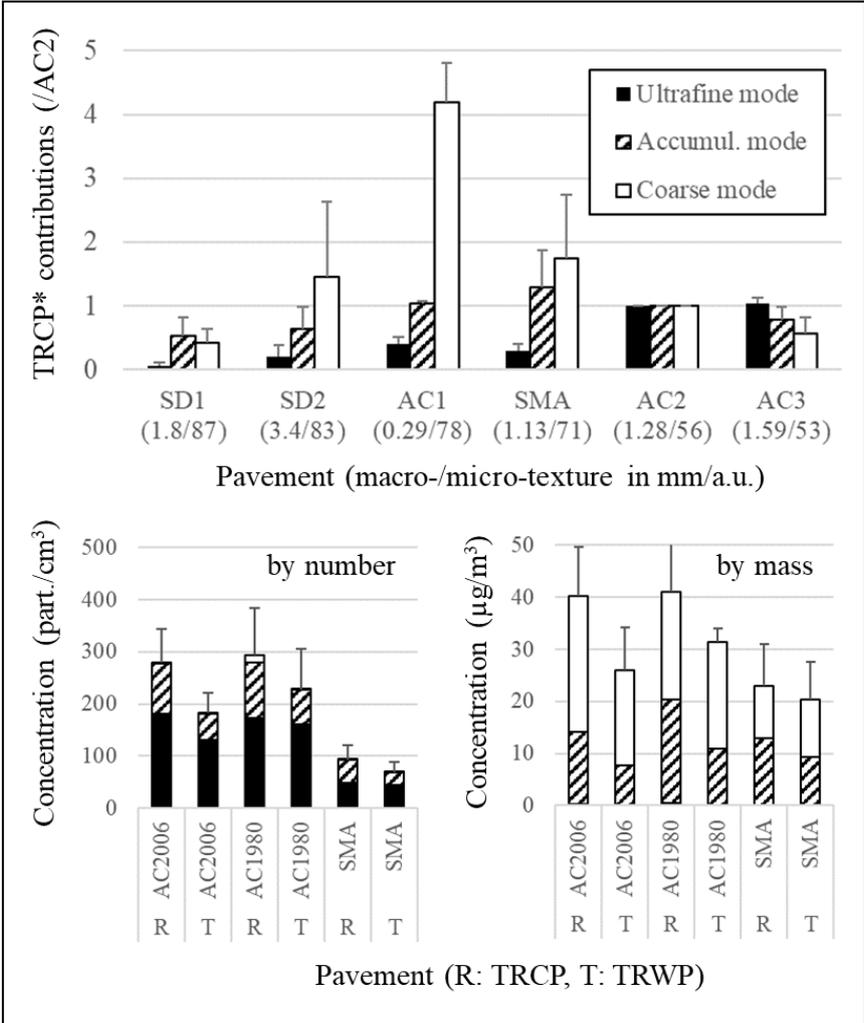


Figure 41: Upper panel, relative contributions (+1 S.E.) of ultrafine, accumulation and coarse TRCP modes for various types of pavements of specified macro- and microtextures. They have been obtained by dividing the corresponding number concentrations by those of the conventional AC2 pavement. Lower panels, contributions of ultrafine, accumulation and coarse modes to total TRCP and TRWP concentrations (in number and mass) for one SMA and two AC (aged 11 and 37 years) pavements.

Since the microtexture was assessed using a standard skid resistance tester, (Eq. 6 indicates that high microtexture values would improve driving safety while potentially limiting TRCP emissions. The ratio of the highest relative concentration (AC3 data) to the lowest (SD1 data) exceeds 7, thus further suggesting that the decrease in emissions may be large. Alternatively, it implies that traffic-induced pavement polishing might increase TRCP levels. Whereas the ultrafine particulate concentration decreases with increasing microtexture, both accumulation and coarse mode TRCP levels exhibit a bulge-shaped evolution, with maxima observed for AC1 or SMA pavements. These nonlinear trends demonstrate that additional factors, including macrotexture, deposited dust quantities and induced air turbulence, play significant roles in TRCP emissions. Except for the extreme macrotexture values (i.e. for AC1 and/or SD2 pavements), the accumulation and coarse mode TRCP concentrations do decrease with

increasing macrotexture. The decreases were meaningful, large and closely approximated by the following equation (Eq. 7):

$$\begin{aligned} R_{\text{TRCP_ACC}} &= -1.3 R_{\text{MacTex}} + 2.5 ; & r^2 &= 0.90, p < 0.05 \\ R_{\text{TRCP_CRS}} &= 7.3 \exp(-2.0 R_{\text{MacTex}}) ; & r^2 &= 0.89, p < 0.05 \end{aligned} \quad (\text{Eq. 7})$$

where the TRCP_ACC and TRCP_CRS subscripts stand for the accumulation and coarse mode TRCP, respectively. Hence, pavements with a high level of macrotexture would contribute to both an increase in skid resistance and a decrease in fine and micrometric TRCP levels. This result is consistent with data provided by (China and James, 2012); nonetheless, it proves to be counterintuitive since deep textures would favor tire wear and collection of emissions, then the partial re-suspension of dust deposited into surface cavities (Blomqvist et al., 2013; Lundberg et al., 2017). The data obtained therefore need to be supplemented by microscopic and macroscopic measurements on a wider range of pavements. It is however important to stress that road pavement may be optimized to maintain a high standard of driving safety while improving air quality. This optimization can be achieved by using pavements whose formulations and textures have been adapted to local road traffic and surrounding sources of particulate matter.

Lastly, the influence of road pavement aging has been investigated by means of the AC1980 and AC2006 pavements (Figure 41). Macrotexture and microtexture values indicate that the AC1980 pavement has not yet reached the late stage associated with polished aggregate (Tableau 4). Instead, it represents an intermediate stage of increased skid resistance. Concentration measurements have indeed shown that this 37-year-old pavement accounts for lower TRCP levels: relative decrease of 5-40% by number. The decrease was less pronounced at low speed for the ultrafine mode, while the decreases in accumulation and coarse mode TRCP concentration were minimal at 70 km/h. This finding highlights that the texture evolution does influence the variation amplitude of fine and micrometric TRCP levels with speed. As a result, the aging effect would be more apparent at speeds above 90 km/h.

II.5. Assessment of TRWP emission dynamics on the test track

The shape of the size distribution curves for TRWP emissions on the test track is similar to that of on-road emissions. Nevertheless, in spite of the fact that all vehicle parts, weather conditions and instrument settings remain unchanged, the mode mean diameters shift to higher values (see item numbered 5, upper panels of Figure 40). At speeds from 10 to 90 km/h, the number size

distribution after background removal was bimodal, with an ultrafine mode centered around 0.03-0.06 μm and a more minor accumulation mode between 0.15 μm and 0.5 μm . The mass size distribution was also bimodal, with an accumulation mode centered at 1.0 μm and a coarse mode between 4 μm and 15 μm . For purposes of comparison, a unimodal mass size distribution (centered at approx. 4 μm) was observed when using a tire simulator (Gibaek and Seokhwan, 2018). The (coefficient; exponent) vectors associated with (Eq. 5 were (4.1 10^5 ; 1.00) and (9.8 10^{-5} ; 1.18) for number and mass-weighted TRWP emissions ($r^2 > 0.85$, $p < 0.05$), respectively. Accordingly, the emissions of fine and ultra-fine TRWP on the test track underestimated those determined on the road, especially at high speeds. This result was not surprising since the traffic was limited and the pavement frequently cleaned (by sweeping and vacuuming), hence E_{TRCP} estimates were 7-15% by number and 50-60% by mass of the road measurements. These percentages became 30-70% and 50-60% when considering the OPC data. Test track measurements would therefore better reflect TRWP emissions on roads with low submicron particulate contamination.

Like with on-road measurements, concentration peaks were recorded during the first moments of accelerations and at the end of decelerations (Annexe 3, Fig. S5). The height of these peaks increases with speed variation in the case of accelerations: by factors of 1.0, 1.2-2.3, 1.9-4.8 and 2.9-7.5 at 0.80 m/s^2 (set as the reference), 0.85 m/s^2 , 1.05 m/s^2 and 1.35 m/s^2 , respectively (Figure 42). Only minor changes in the average mode size were detected. Compared to the size distributions obtained at constant speeds in the 85-90 km/h range however, higher levels of ultrafine and micrometric TRWP were observed during accelerations, e.g. at 1.35 m/s^2 , multiplicative factors of 6.1-7.8 for ultrafine TRWP and 3.6-7.0 for micrometric TRWP. This finding probably reflected the detachment of particles from the tire and road surface as opposed to any continuous wear processes.

As for deceleration, the height of the concentration peaks increases with vehicle speed recorded at the start of braking. Consequently, mild braking at 90 km/h can generate more than twice as much TRWP as heavy braking at 50 km/h. The key conclusion drawn here is that the emission factors for braking situations might be proportional to the kinetic energy of the vehicle (Figure 42) and therefore to its stopping distance. This conclusion is also consistent with data available in the literature showing that a reduction in vehicle kinetic energy (i.e. the amount of energy to be dissipated) yields less tire wear during braking situations (Janicijevic, 2015; Ma et al., 2017).

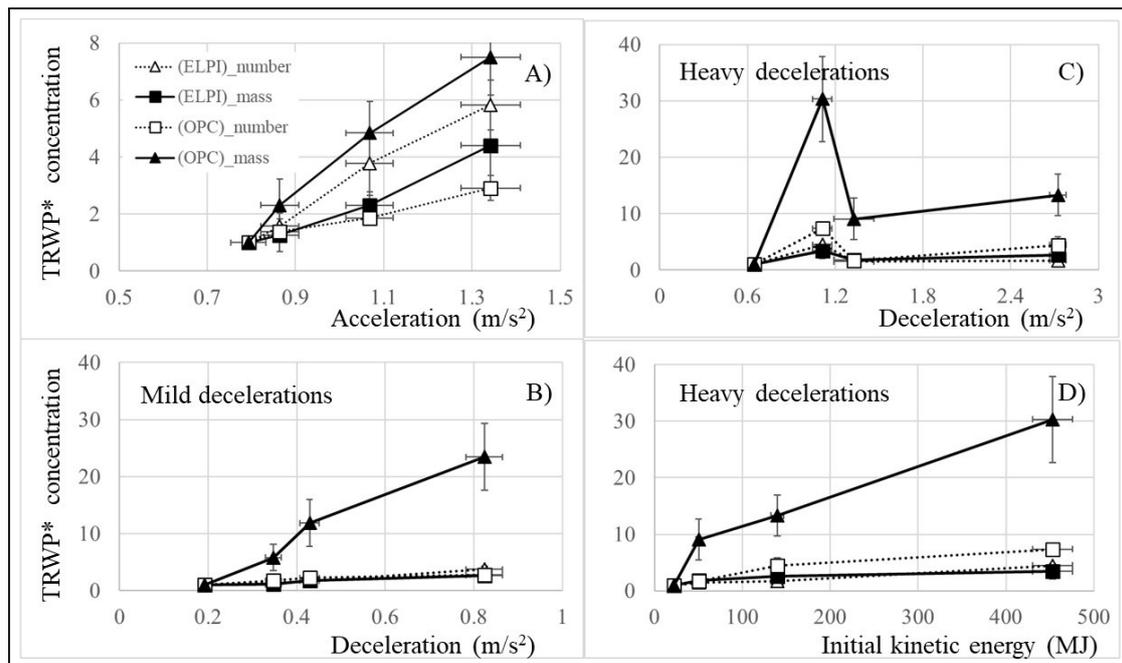


Figure 42: Standardized TRWP concentrations plotted as a function of speed variation (panel A: acceleration / panels B and C: deceleration) or kinetic energy recorded at the start of braking (panel D) (error bars: ± 1 S.E.). A distinction was drawn between mild and heavy decelerations as well as between data from different analytical instruments. Standardization was performed by dividing with the values obtained during the lowest accelerations or decelerations.

However, the importance of braking force should not be minimized, given that heavier braking at the same speed ($[\times 1.3 - \times 6.3]$ power range) always leads to a higher total TRWP concentration. The resulting multipliers were in the ranges of 1.3-3.4 and 1.1-2.7 in number and mass, respectively. With respect to vehicle speed or kinetic energy, the maximum increase in peak height is observed for an increase in braking power by a factor of 3-4. This means that wear mechanisms would be less effective during the initial and terminal stages of heavy braking, i.e. when the variation in braking power is most pronounced. Moreover, the size distribution was similar to that of acceleration, i.e. higher percentages by number of nanometric and ultrafine particles than those determined at stabilized speeds. The percentage of particles smaller than $0.1 \mu\text{m}$ increased on the whole with the height of concentration peaks, and an added contribution of coarse particles (centered at $6 \mu\text{m}$) was observed during the heaviest decelerations.

The influence of road pavement aging on TRWP emissions has been examined by comparing data for AC₁₉₈₀ and AC₂₀₀₆ pavements. At constant speeds of 50 km/h or 90 km/h, no significant differences were identified between the emission factors or size distributions for both pavements, suggesting that under these specified conditions, the TRWP emission mechanism was less sensitive to changes in texture properties than that of TRCP. The significance of

pavement type was nevertheless considerable. For instance, the number-weighted emission of ultrafine TRWP on a SMA pavement was 50-70% lower than that of AC pavements, which may be reflective of the original purpose during the mid-1960's of designing SMA pavements as a wearing course with particularly high resistance to studded tires (Drüschner and Schäfer, 2005). Because of the limited amount of data, it is unclear however whether this lower emission resulted from the mixture composition, pavement texture or a combination of both.

II.6. Dispersion of TRCP at various distances from the driving lane

To assess the dispersion of BWP and TRCP, additional measurements were recorded at the edge of the test track; 0.45 and 3.0 m from the driving lane. Measurements account for particulate concentrations when the vehicle passes in front of the instruments. The data obtained were compared to the atmospheric background values (i.e. measured near the test track when vehicles are idle with their engines turned off). The measurements incorporate the background, NEP (BWP+TRCP) and exhaust particle emissions. Interestingly, for ambient concentrations commonly found in European urban environments, the sample-to-background (i.e. $7,100 \pm 800$ particles cm^{-3} , or $25\text{-}30 \mu\text{g m}^{-3}$) concentration ratios were close to unity and did not change significantly with vehicle speed (Figure 43). For the coarse fraction (1-10 μm), whose contribution to exhaust emissions can be considered negligible (Li et al., 2018; Lu et al., 2012b), NEP emissions accounted for an average increase of 55% and 15% in the number concentration at 0.45 m and 3.0 m, respectively. The difference between particulate levels at 0.45 m and 3.0 m is accentuated with vehicle speed while the sample-to-background ratios at 0.45 m and 3.0 m from the driving lane remained for the most part unchanged (Figure 43). This means that coarse TRCP would be readily diluted (presumably through turbulent dispersion processes) following their emission. This finding underscores the importance of turbulence in the mixing of air masses around the vehicle, thus resulting in higher dilution and dispersion rates, which ultimately offsets the increase in TRCP emissions with driving speed. It can therefore be deduced that TRCP emissions from a single vehicle would not contribute to a significant increase in the level of particulate matter in the roadside atmosphere. However, a constant traffic flow would promote chronic impregnation of the roadside atmosphere with newly emitted TRCP and/or more evolved particles (i.e. mixtures of exhaust and non-exhaust particles that have undergone one or more deposition, alteration and re-suspension cycles).

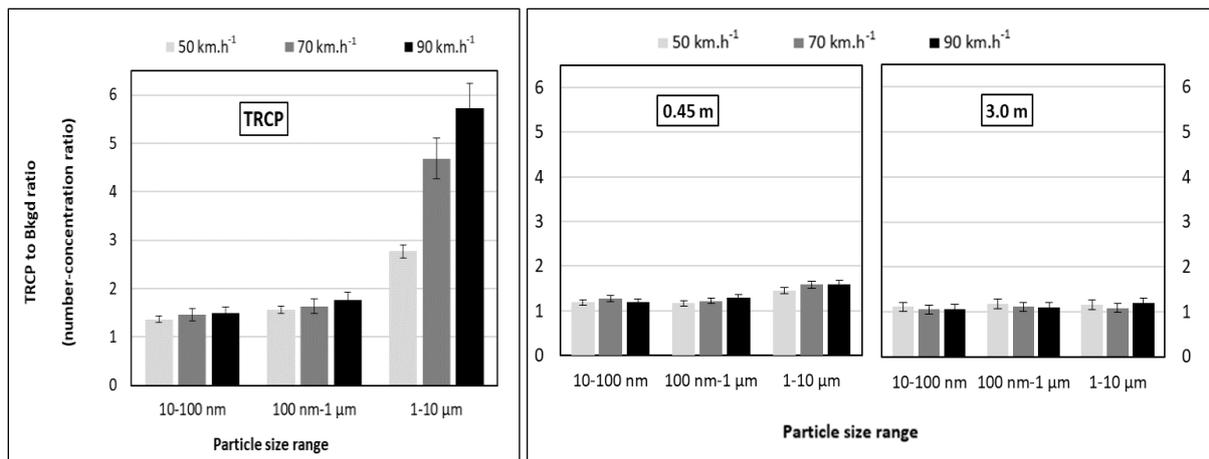


Figure 43: Sample-to-background (Bkgd) concentration ratios measured at the rear-of-wheel (TRCP) and at increasing distance from the driving lane (0.45 and 3.0 m) in considering the 0.01-10 µm particle size range. The error bars account for standard errors calculated over the dataset from five successive tests.

II.7. Conclusion

For a given combination of pavement, tire and vehicle type, TRCP and TRWP emissions were shown to be highly dependent on driving speed. This result, although intuitive, paves the way for developing calculation tools to estimate the emission of these two particle categories during a vehicle trip. However, an accurate assessment (i.e. on the order of 10%) is not easily achievable due to the variety of factors altering the relationship with speed, including pavement and tire composition and texture, road surface contamination with mineral dust and wear particles, road traffic characteristics, and driver behavior. In addition, low-cost dust monitors could be mounted in vehicles to detect high emission situations and alert the driver to reduce driving speed.

A key result was the predominant share of nanoparticles and ultrafine particles in number-weighted TRCP emissions. A significant share of the ultrafine TRCP emissions stemmed from abrasion processes, which participated in the constitution of a third body that amplified TRWP emissions. It would therefore seem that TRWP emission dynamics partly reflect the state of equilibrium between the accumulation of this third body and its discharge. This distinctly dynamic process would involve the agglomeration and successive recycling of particulate deposits, present on tires and the road surface, applied to a variety of particles, including metal particles released during braking, and involving several mechanisms, e.g. the detachment of particles trapped on the tire during acceleration. This result prefigures the emerging problem of composite particles, whose components stem from braking, tire or road wear processes; it also

prompts us to further examine their toxicity and determine whether they can collect and convey exhaust emissions.

The actual location and extent of health and environmental problems caused by TRCP and TRWP emissions remain largely unknown. This statement is especially true given that our results challenge the commonly accepted position of the most highly-emitting situations. Urban cores would not be the most conducive to these emissions, but instead suburban areas where road surface particle contamination, traffic speed and its variations were all more pronounced. Nevertheless, let's point out that a decrease in speed below 70 km/h, smoother traffic flow and frequent pavement cleaning would contribute to a significant reduction in both types of emissions. Optimized tires and/or adapted pavements, milder slopes, structural elements and road equipment affecting traffic can supplement this reduction as well.

In closing, despite the obvious contrast in emission rates, test track measurements do appear to be a valuable source of information on the individual influence of vehicle- or pavement-dependent factors controlling TRCP and TRWP emission dynamics. The limitations encountered were due to differences in traffic flow and pavement cleaning frequency, which however did yield access to a controlled evaluation of the role of the third body and pavement aging on the mechanisms developing at the tire-pavement interface. The data obtained indicate that higher micro and macrotexure values would result in lower TRCP emissions while enhancing driving safety. This result would not readily apply to TRWP emissions since the nature of the mix materials used in the pavement would also play a specific role. Further research is needed in order to objectify this hypothesis and, as a long-term objective, determine the potential link between noise and particulate emissions.

III. Morphologie et composition chimique des particules émises au contact pneu-chaussée

In recent years, several studies began to focus on the characterization of non-exhaust particles, but still there is less attention regarding these emissions and less data is available specifically on particles generated from tire and road contact (TRCP). The emissions of TRCP constitutes a major NEP source (Kwak et al., 2013; Grigoratos and Martini, 2015); this category includes the resuspension of road dust as well as the wear of both tires and road surfacing materials. These emissions are likely to change as a result of many factors, such as meteorological and

traffic conditions, ambient particulate pollution, driving style, variations in tire composition and texture, and road surface characteristics (Lowne, 1970; Etyemezian et al., 2003; Dahl et al., 2006; Hussein et al., 2008; Gustafsson et al., 2008; Pirjola et al., 2010; Sjödin et al., 2010; Grigoratos et al., 2018; Park et al., 2018).

Several difficulties arise however when studying TRCP due to a lack of standardized sampling procedures and measurement techniques, which leads to non-comparable results (Grigoratos and Martini, 2015). Moreover, many studies have focused on studying tire wear particles (TWP) emissions, generally using tire simulator (Kim and Lee, 2018; Park et al., 2017), or road wear particles (RWP) (Gustafsson et al., 2009). Whereas those targeting TRCP emissions (TWP+RWP+resuspended road dust) are relatively scarce due to the high contribution of resuspended road dust, hence complicating application of the measurement and sampling methodologies (Grigoratos and Martini, 2014; Foitzik et al., 2018). Thus, difficulties are raised to exclude resuspended road dust from tire wear and road wear particles even though that measurement at controlled conditions seems to be more efficient to characterize separately tire wear particles.

In this context, our initial goal is to determine the chemical composition and morphology of TRCP, by means of implementing different sampling methodologies that yield complementary results on the super-micron ($d > 10 \mu\text{m}$) and micron ($d < 10 \mu\text{m}$) fractions. On-board measurements have been carried out on a test track, and on-road to sample TRCP emissions collected at the rear of wheels, so as at different driving conditions. An original aspect of this work is studying chemical analysis of source materials i.e tire, road surface and brake pads used, in order to identify the origin of TRCP depending on their chemical composition. As brake wear particles contribution to TRCP emissions could not be neglected, we studied also their chemical composition according to their size and morphology. Thus, the main objective of this work is to discuss finally the origins of TRCP and to estimate the contribution of its different sources (tire wear, road wear or resuspended road dust), by comparing samples on a test track and on-road experiments.

III.1. Source materials

III.1.1. Tire

The main compounds of the tire are rubber elastomers (40–50 mass%) composed of natural and synthetic rubber, reinforcing fillers (30–35 mass%) containing black carbon (C), silica (SiO_2)

and chalk (CaCO_3), plasticizers (15 mass%) containing oils, resins and phosphates, vulcanization agents (2–5 mass%) containing sulfur (S) along with calcium, manganese and mainly zinc oxide (ZnO), and other unknown additives (5 to 10 mass%) (Sommer et al., 2018; Wagner et al., 2018). Calcium oxides are also used as desiccants, and anti-aging agent of tire rubber. All these compounds are the real framework of the tire, ensuring its geometry and rigidity. They also provide the flexibility required for tire contact with the road. However, they vary considerably depending upon the type and the function of the tire and the precise composition are trade secrets of individual tire manufacturers.

In our study, a summer silica based tire was used. The tires have asymmetrical structures with three straight grooves that run around the center of the rubber tread. The chemical analysis of different zones of the tire tread are presented in Figure 44. Carbon is the main element of the tire rubber with silica and oxygen in less extent (about 10 and 15 wt%, respectively), which is due to the use of amorphous silica (SiO_2) in filler materials. The fiber mixture analyzed of the tire tread is composed of Si, Al, Ca, S, Mg and Na. This finding suggest that mineral inclusions, from road dust, could be stuck to tire surface. Sulfur extent is low but it was present with the rubber mixture, as it is used in vulcanization process. Tire rubber contains iron inclusion which can be due to the steel cords used or aged road deposit from traffic emissions. Some mineral incrustations of pavement wear are also observed.

To discriminate tire wear particles from other sources in the environment, chemical tracers are necessary. Thus, the high carbon content associated with the significant presence of Si could be a good indicator of tire wear particles. In particular, sulfur, iron and zinc could be identified in less extent. However, although it is difficult to trace sulfur origins, as many possible sources exist, including exhaust emissions, TWPs and RWPs, (Park et al., 2018) confirmed that TWPs act as a source of sulfur in ultrafine particles of urban aerosols. Iron is generally found as a tracer of brake wear particles (Kukutschová et al., 2011; Verma et al., 2016; Hagino et al., 2016), but it is also embedded into tire materials and tire-road contact particles may also have a high iron content. Zn is often used as indicator of tire wear particles since ZnO , ZnS and organic zinc complexes are homogeneously distributed within the tire matrix. In fact, tire tread material has a Zn content of about 1 wt% (Councell et al., 2004), not detected by EDX. More sensible analytical methods are required to measure Zn content in the tire tread (e.g. atomic absorption spectrometry; neutron activation; laser spectroscopy; ICP-OES ... (Councell et al., 2004; Fauser, 1999; Prochazka et al., 2015)).

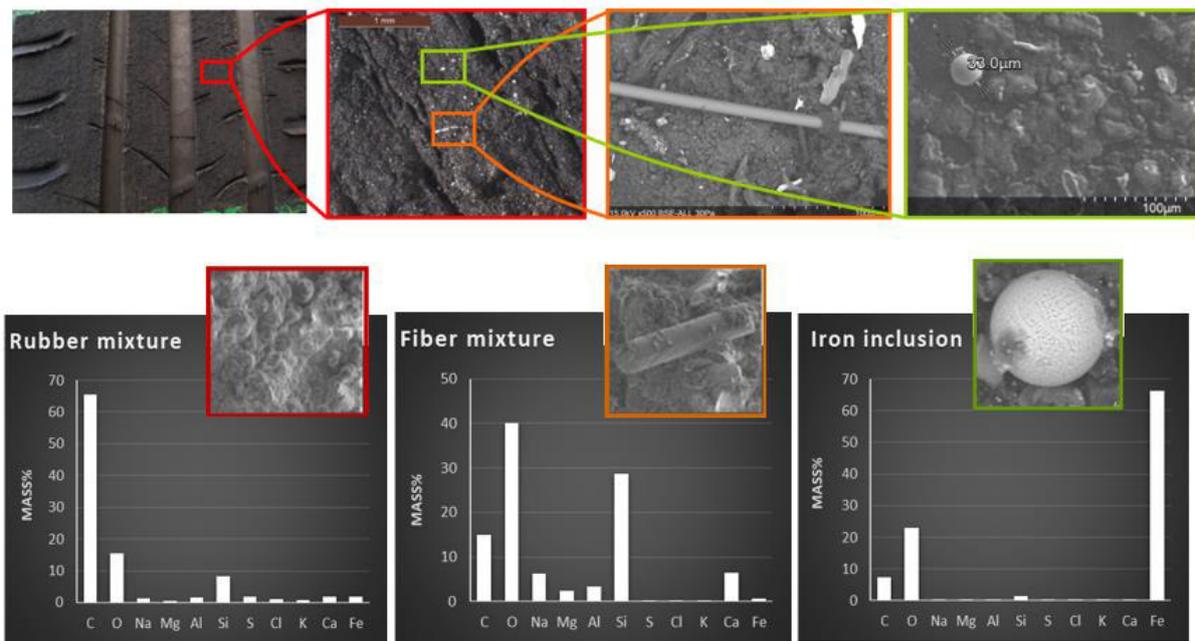


Figure 44 : Compositions at three different zone of the studied tire tread

III.1.2. Road surface (including deposited dust)

The road surface type studied from the test track is an asphalt concrete semi-coarse with medium macrotexture and microtexture levels. In Europe, the asphalt-based pavement is known to be the most widespread while asphalt means a mixture of aggregates and bitumen. Elementary analysis of bitumen manufactured from a variety of crude oils shows that most bitumens contain carbon 82-88 wt.%, hydrogen 8-11 wt.%, sulphur 0-6 wt.%, oxygen 0-1.5 wt.% and nitrogen wt.0-1 %. (Holý and Remišová, 2019). Thus, bitumen being the main component of asphalt pavement, contained organic components might be used as a tracers for road wear particles (Thorpe and Harrison, 2008). In asphalt-based road surface, different rock aggregates can be added to bitumen. The constituent rock of the aggregates used in the asphalt concrete covering the studied test track originates from local quarries. In fact, the geological bedrock of the region is the ancient Armorican terrane, which includes both sedimentary and volcanic rocks. The aggregates used to build the test track thus include igneous rocks of felsic composition (rhyolite) as well as metamorphosed igneous rocks (gneiss). The proportion of rhyolite, which is the coarsest fraction of aggregates (6-10 mm), is 35 %, while Gneiss is mainly formed of different aggregates fractions: 34 % of (0-2 mm) and 30 % of (2-6 mm). These rocks contains the same elements (O, Si, Al, Na, K and in less extent Fe, Ca and Mg) as the granite composition, but in different proportions. The table below contains more informations about the chemical composition of these two types of rocks.

Rock composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Rhyolite	73.7	13.4	5.3	2.9	1.2	1.1	0.3
Gneiss	69.7	14.6	2.9	3.2	4.2	1.6	1.6

Tableau 17: rock composition (in wt.%) of Rhyolite and Gneiss, the two types of rock aggregates contained in the road surface of the test tracks with a proportion of 35 and 64%, respectively.

The dominating mineral content of road wear particles is due to the composition of rock aggregates (Gustafsson and Johansson, 2012). Thus, road surface might be a major source of mineral content in TRCP. Air pollution studies have rarely put efforts into characterizing the pavement or even gathered available information from the road owner of rock aggregates and other components used in the pavement construction (Amato 2018). This information will certainly help us to better understand the TRCP origin.

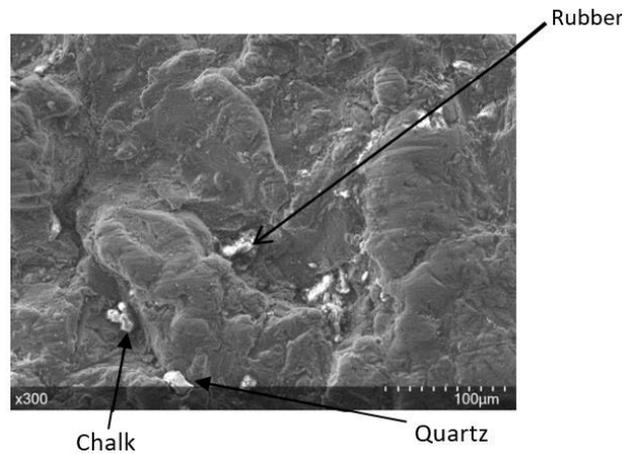


Figure 45 : Particles trapped in surface asperities (Source: PhD Y.HICHRI 2018)

Resuspended road dust contribution to TRCP measurements depends mainly on road surface contamination. As expected, an observation of the road surface of the test tracks (Figure 45) shows that particles, in the coarse and fine fractions, are trapped in surface asperities, which was already observed (Hichri, 2018). Our results reveal notably the presence of quartz (SiO₂), chalk (CaCO₃) and rubber in their internal chemical composition, which means that accumulated road dust are a results of both tire and road surface wear. In fact, quartz, having a rolling and scratching behaviour, wearing the pavement, is quickly ejected from the road (Changarnier et al., 2018), while rubber particles are emitted at high friction level and they have lower diameters (Changarnier et al., 2018). Road dust emissions are strongly controlled by the state of the road surface (contamination degree), as well as other factors such as surface texture, vehicle speed, and driving patterns. These emissions are mainly accumulated / deposited on the

road surface, and some of this will be immediately suspended, may accumulate between wheels, or even within the asperities of the road texture.

III.1.3. Brake system

The brake wear particles (BWP) contribution to TRCP measurements might not be neglected, as shown previously in this PhD thesis chapter. Our results suggested that BWP contamination was higher during heavy braking situations, which is consistent with previous studies (Kwak et al., 2013; Mathissen et al., 2011). Moreover, the majority of these emissions, once deposited on the pavement, were incorporated into the resuspended dust cloud and then discharged downstream of the vehicle without quantitatively reaching the air inlet for TRCP. Therefore, their contribution might be lower during normal driving and accelerations (Mathissen et al., 2011). (Kwak et al. 2013) found that during deceleration conditions, BWP contribution is linked with high Fe, Ca, Ti, Ba, and Sb concentrations in the fine fraction (as observed in Chapter 3 of this PhD thesis). However, BWP emissions were dependent on the severity of braking as well as the brake lining material used (Sanders et al., 2003).

In fact, chemical composition of the brake system is a good indicator of the origin and formation processes of brake wear particles. Brake pads have a complex chemical composition that varies considerably depending on market and manufacturers (Uexküll et al., 2005). The great diversity of brake pad compositions has already been highlighted in the literature, although certain elements considered to be tracers of brake wear, such as iron, copper or barium, are more often mentioned (Garg et al., 2000; Sanders et al., 2003; Birmili et al., 2006; A. Thorpe and Harrison, 2008; Wahlström et al., 2010a; Pant and Harrison, 2013; Grigoratos and Martini, 2014; Hagino et al., 2016). The identification of these tracers depends on the sampling methods and also on the specific analytic analysis used to characterize BWP. Analysis of 8 different brake pads (TRW and Bosh) (Tableau 13) reveals that metallic iron (Fe) and/or oxide iron and graphite (C) are the major and common crystalline components among the different car brake pads studied. The presence of trace metals such as Cu, Zn, Sb and Ba has been identified, but this is not systematic for all the brake pads analyzed.

The brake system used in our on-board measurements was a semi-metallic brake lining (TRW) with a cast iron disc. Elemental maps of this brake pads have underscored the heterogeneous elemental distribution at the micrometric scale (Figure 46): some areas feature iron-rich components, while others are mainly composed of carbonaceous materials or mixed

carbonaceous/metal agglomerates (C, O, Al, Si, S, Fe, Ba, etc.). This elemental distribution heterogeneity within the pad will probably generate different chemical composition of BWP.

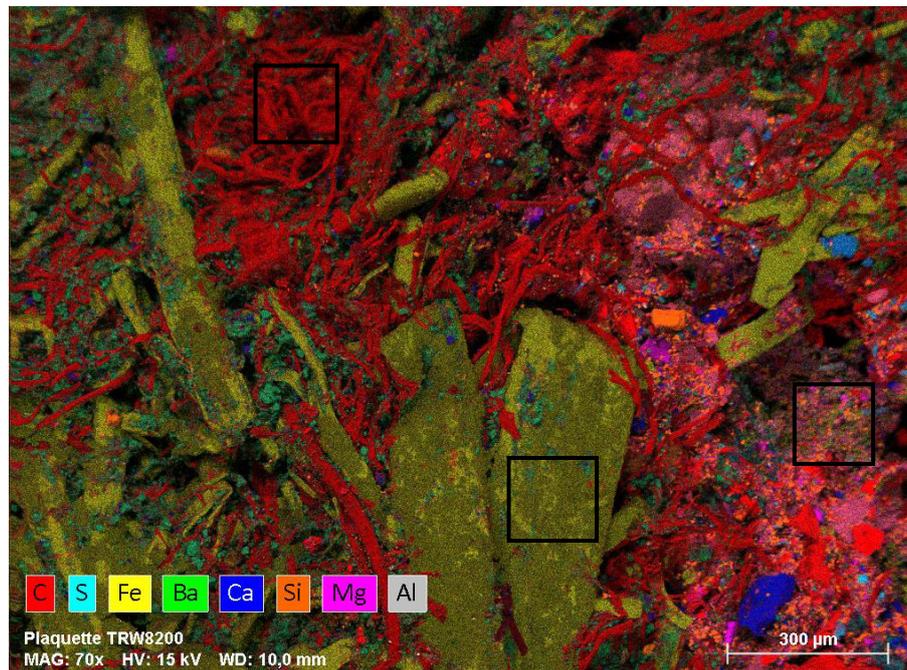


Figure 46 : Elemental maps of the brake pads used in the instrumented vehicle

Particles sampling near the brake system, with on-board experiments on test track, allowed to characterize BWP in order to identify later their contribution in TRCP composition. BWP have various morphological properties and sizes as illustrated in Figure 47: spherical, irregular and agglomerated particles. Micron-sized BWP were often agglomerated in shape, whereas submicron-sized BWP tended to be spherical or irregular. As a result of elemental analysis, BWP were also found to have wide-ranging elemental compositions (C, O, Fe, Mg, Al, Si, S, Ca, and Ba), agreeing well with the results of the brake pad studies. The presence, in less extent of N, Na, Cl, K, Ti and Mn might be due to contamination from other sources (i.e. road wear and dust, exhaust emissions) since this brake pads have already been used.

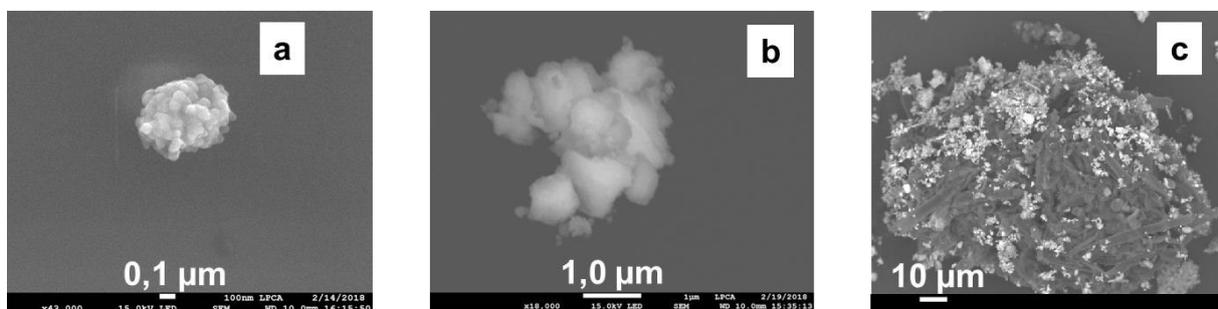


Figure 47 : examples of different micron-sized BWP collected near brake system during test track experiments : spherical carbonaceous particles (a) , iron-rich irregular particles (wt%Fe=80%) (b) and agglomerated particles formed of carbonaceous particles (black fibers) enriched of iron (bright spots) and in less extent Si, Al, Mg and Ba (c)

Particles sampling of BWP was carried out during the on-road experiment at Nantes (for more information about this on-road experiment, see Chapter 2 of this PhD thesis). Based on their elemental properties, on-road BWP were statistically classified into 4 clusters (Figure 48): 7% of analyzed particles (Cluster 1) having diameter <100 nm and 12% (cluster 2), having diameter between 0.1 and 1 μm , are composed of carbonaceous nanoparticles enriched with mineral contents (Na, Cl, K, Si). Carbon extent seems to decrease when diameter of particles increase. 50% of analyzed particles (Cluster 3) are iron-rich fine particles, whereas the coarse fraction (30%, Cluster 4) contains agglomerated particles. We can conclude that 19% of analyzed particles (clusters 1 and 2) probably stem from the degradation of the carbonaceous fraction of brake pads. The mineral inclusions in these fine particles might be due to contribution of resuspended road dust, which could accumulate with fresh BWP. The absence of iron concomitants coupled with a carbon deficit, in cluster 3, would suggest disc wear as their likely source. The chemical composition of coarse particles (average diameter of 2,0 μm), which are quite similar to those of the brake pads, exclude a brake disc origin and are nearly exclusively composed of degradation of brake pad materials. This fraction contains also high NaCl extent.

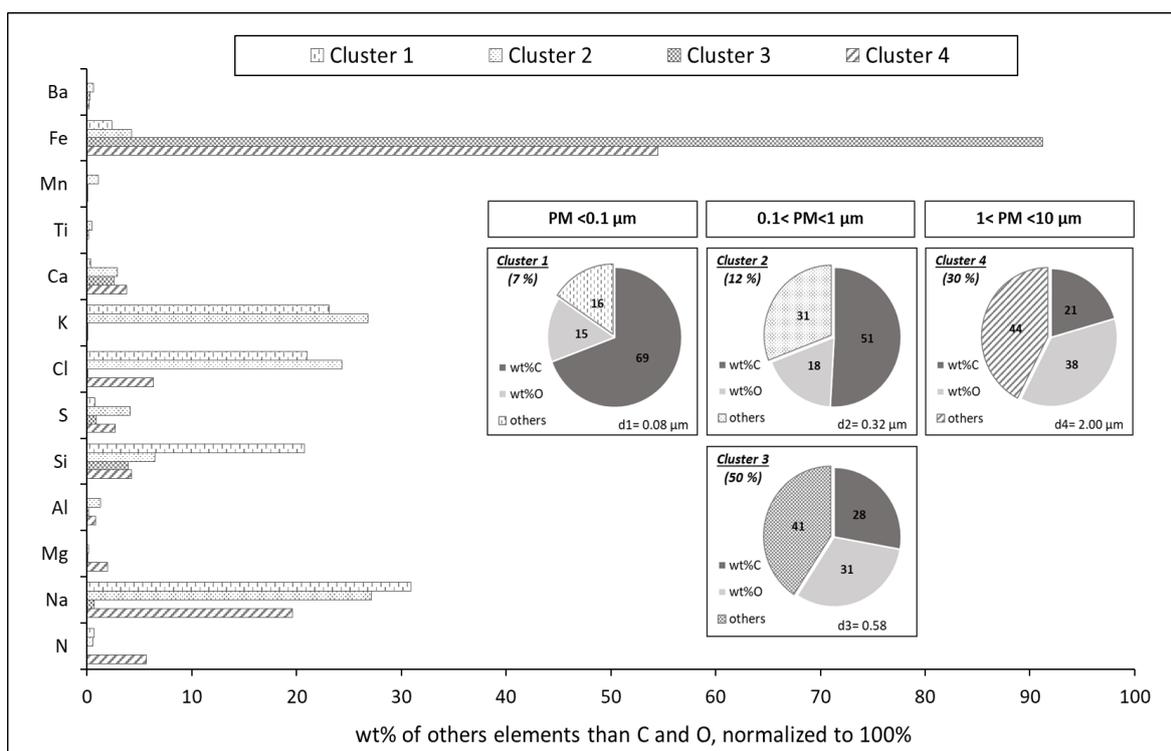


Figure 48 : Chemical composition (in mass %) of BWP (total particles = 768) collected on-road for the ultrafine PM < 0.1 μm , fine PM [0.1-1 μm] and coarse PM [1-10 μm] fractions

Finally, fine and ultrafine BWP may result from the combustion processes that develop at the interface between the brake pad and the rotor disc during heavy braking, while coarse BWP

may come from aggregation of particles formed through mechanical degradation of brake pads materials and of re-suspended road dust.

III.2. Characteristics and origin of Tire Road Contact Particles (TRCP)

III.2.1. Giant particles

Giant (or super-coarse) particles are defined in this study as particle with diameter $> 10 \mu\text{m}$. Analysis of these particles with SEM was not automatically, as we want to study morphology, aspect and chemical composition of different zones in the same particle. It is possible hence to identify origin and formation process of TRCP by their detailed morphology and elemental composition.

Particle sampling was carried out with on-board test track experiments. Figure 49 shows representative SEM images of TRCP (a, b, c, d, and f). Particles, in the super-coarse fraction, have often elongated or irregular shape and they are composed of a variety of elements: C, O, Si, Al, S, Fe, Ca, Na, K, Mg, and Ti. (a) and (b) are mineral-rich particles having an elongated shape with rough surfaces, probably including road wear particles. (c) and (d) are carbon-rich particles, contains in less extent Ca, Si, S, which indicated that they are likely originated from tire wear. In fact, black carbon, silica and chalk are used as reinforcing filler in tire materials, while sulfur is a vulcanization agent. These particles have an irregular shape and might be mechanically generated from tire tread abrasion. Moreover, a mixed aspect, smooth and rough (Figure 49-d) of such TRCP is also observed. The metallic-rich composition, in particular Si and Ca, suggesting that this type of particle is likely originated from the filler mixture of the tire tread. Whilst tire rubber particles, at higher magnification (Figure 49-e, E), seems to have a flaked shape, or as called by (Camatini et al., 2001) tire rubber peeling. The absence of mineral content, could be a good indicator to exclude road wear and dust origins.

Another type of TRCP (Figure 49-f, F), frequently found, consists of agglomerated particles from different origins: tire wear, road wear and/or resuspended road dust. Composition of these particles indicates incrustations of minerals particles into a rubber fragment. In fact, the flaked-shape surface of rubber particles could offers a large contact zone, and hence road wear particles is embedded or associated with tire rubber (Knight et al., 2020; Kreider et al., 2010). Sommer et al. (2018) collected coarse particles above $10 \mu\text{m}$ by passive aerosol sampling in the air near three German highways and confirmed the presence of agglomerated tire and road particles.

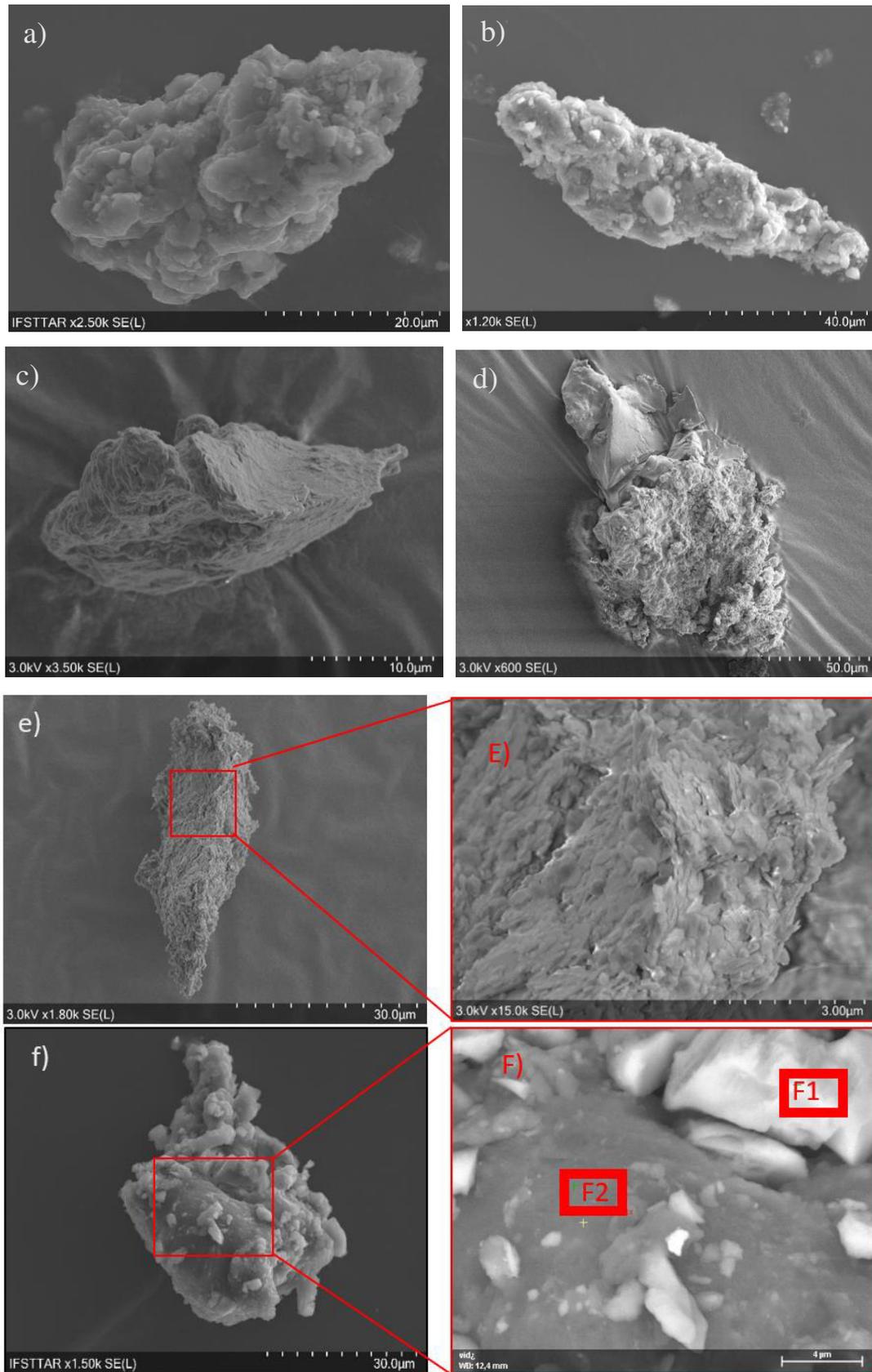


Figure 49 : examples of SEM images of giant TRCP sampled during the test tracks experiments (Scales are located below the photos) indicating the different origin of particles: a,b) road wear, c) tire wear, d) filler mixture of tire tread, e) tire rubber, f) agglomeration of particles from both tire wear and road wear

Our results show that, according to their morphology and elemental composition, super-coarse TRCP could have distinct origins and hence they can be classified into three groups: i) Road wear particles, having a high-mineral content and elongated shape, ii) Tire wear particles, which can be carbon-rich particles from tire rubber having flaked-shape or/and metallic-rich particles from filler mixture of tire tread having irregular shape with a rough surface, iii) agglomerated particles, consist likely of mineral incrustations embedded with tire rubber. We can conclude that giant particles are likely originated from mechanical abrasion of tire tread and/or road surface, or from agglomeration process. Although this giants particles can be resuspended by the passage of vehicles, they have no serious impact on air quality considering their size due to their rapid sedimentation.

III.2.2. Micron- and submicron-sized TRCP

Particle sampling of micron and submicron-sized TRCP was carried out, parallels to sampling of giant particles, during the test track experiments.

Results showed that TRCP chemical composition differs according to the size mode (Tableau 18). Accumulation mode particles were mostly carbonaceous, containing silicon as a minor element (64% / TRC-A2), which are originated from tire wear. 18% of them (TRC-A1) were mixed carbonaceous-aluminosilicate particles and 19% (TRC-A3) were mixed carbonaceous/Fe-rich particles, which is consistent with a mixture of road surface dust and tire components. These particles have an elongated/agglomerated shape (Figure 50). As shown previously, carbon is the main component of asphalt binders but also of tire treads. Silicon, found in high quantities in some tire formulations, as is used in tire reinforcing filler materials (up to 66% in superficial micrometric fibers). Tire wear particles also include iron inclusion (Figure 44) and zinc as minor components (Camatini et al., 2001; Adachi and Tainosho, 2004; Gustafsson et al., 2008). The relative stability of zinc content in tires makes this trace element a common tracer of tire wear emissions (Councell et al., 2004; Davis et al., 2001), but it is not sufficiently present in the TRCP to be detectable at the particle scale by SEM-EDX.

For the coarse mode, 40% of TRCP were mixed carbonaceous/salt (containing NaCl) particles, most likely re-suspended sea-salt particles (Tableau 18/ TRC-C5), with a cubic/angular shape (Figure 50). Approximately 20% of TRCP were aluminosilicates containing K and Na as minor elements (TRC-C1), which are terrigenous particles stemming from dust resuspension. 14% of coarse TRCP (TRC-C4) consist of aluminosilicate particles that also contain Na, Mg, Ca and Fe, which are likely originated from road surface wear. Pavements normally have a rocky

ballast, which result in wear particles composed of minerals dominated by elements such as Si, Al, Ca, K, and Fe, as previously shown. The iron content (35.5 wt. %) in 19% of coarse particles (TRC-C3) is too high to correspond to mineral dust, hence these particles are probably iron-rich from brake or tire wear or else correspond to particles from road surface wear potentially mixed with terrigenous dust on the road surface (the iron content of the metal inclusions apparent on the surface of the tire and brake pads exceed 65% and 90% by mass, respectively). All these observations suggest that a high proportion of coarse TRCP (60%) are re-suspended road dust particles, and others are mixture road wear and tire wear. The contribution of re-suspended road dust is lower in the accumulation mode (about 37%).

	Accumulation mode (A) (n=274)			Coarse mode (C) (n=360)				
	TRC-A1	TRC-A2	TRC-A3	TRC-C1	TRC-C2	TRC-C3	TRC-C4	TRC-C5
	P=18%	P=64%	P=19%	P=21%	P=6%	P=19%	P=14%	P=40%
Dm	0.64	0.37	0.87	1.95	1.42	1.76	1.78	1.48
C	39.9	69.6	37.2	33.9	47.7	29.6	40.1	45.4
N					15.2			2.9
O	43.9	27.2	29.1	45.0	30.8	29.8	39.7	23.1
Na				1.4		1.5	1.3	14.1
Mg							1.4	
Al	2.7			4.2			1.9	
Si	9.5	1.4	1.3	11.8	1.3	1.1	4.8	
S								
Cl								12.0
K				1.7				
Ca							4.6	
Fe	1.3		31.1		2.5	35.5	3.9	

Tableau 18: Mean elemental composition (wt. %) and mean diameter (Dm, in μm) for particles emitted rear-of-wheel, on test track. The number of particles analyzed (n) by SEM-EDX and the relative proportion (P) of the various particle types are indicated for each size mode. Only those elements with a mean concentration of at least 0.8% are reported.

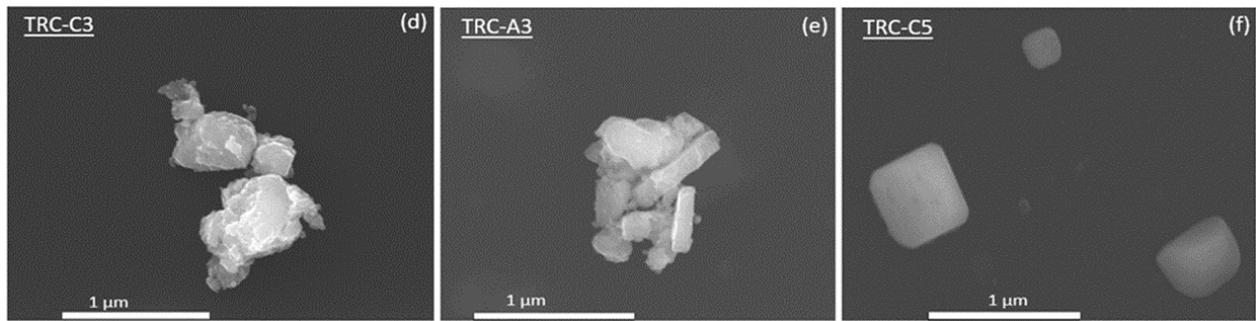


Figure 50: Typical morphologies of tire-road contact particles collected rear-of-wheel during test track experiments: agglomerated (d,e), cubic (f). The identification of these particles (top left of each SEM-EDX image) corresponds to the particle types in Table 1

More interest was focused on these micro and submicron fractions, as TRCP are primarily found in the respirable size range and therefore, they has been associated with a number of human diseases (Gualtieri et al., 2005; McAtee et al., 2009b; Kreider et al., 2012, 2019). For that, complementary sampling was carried out with on-board experiments on road. Results of individual SEM-EDX analysis showed that on-road TRCP have various morphologies e.g. spherical, agglomerated, elongated (Figure 51), resulting in various origin. The comparison of results from both environments (test track and on-road) (Figure 52) allowed to discuss the variation of chemical composition with the probable origins of emissions (Tableau 19).

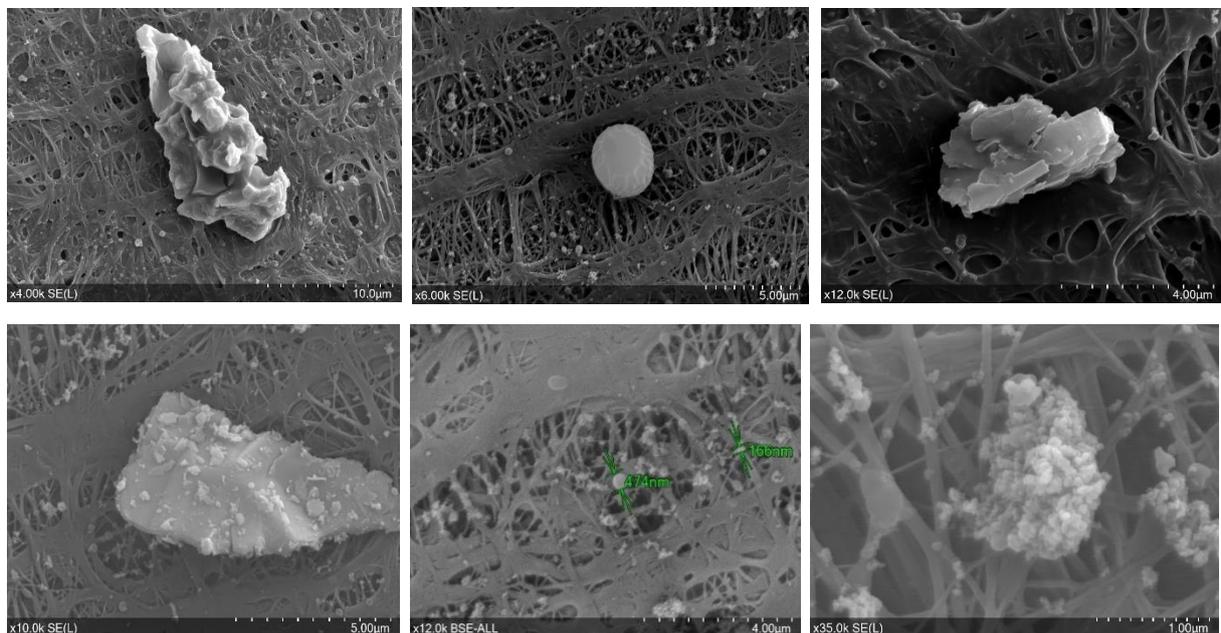


Figure 51 : examples of micron-sized TRCP collected rear-of-wheel during on-road experiments

For submicron-sized fraction (Figure 52), Cluster T1 (42%) formed of carbonaceous/Si-rich particles, found with test track experiments, was absent on-road, and a new cluster R3 (82%) appears, mixed carbonaceous/salt containing high NaCl extent. 32 % of particles on test track (T2) (Figure 52) are agglomerated particles (Al, Si, S, Ca, Fe...), that are comparable to

composition of cluster R1 on-road, but with lower proportion (8%). These particles, having high mineral content with high sulfur extent, are likely mixed particles from both tire wear and road wear. Fe-rich particles found on test track (T3, 20%) are also present on-road (R2, 10%) but with high phosphorus extent. In fact, while iron comes from both tire wear and brake wear, NaCl and phosphorus are derived from sea salts deposited on pavement surface. This finding suggest that re-suspended road dust is accumulated with submicron-sized TRCP on-road. For micron-sized fraction, 53% of on-road TRCP (Figure 52, R6) are NaCl-rich particles, while they represent 29% on test track (Figure 52, T4). Agglomerated particles on-road are also mixed with NaCl particles (R5, 21%). 26% of on-road particles are Fe-rich containing sulfur in less extent. This cluster was also present on test track (T5, 19%) but with high zinc extent (wt.%= 3.1%), which suggest that these particles originated from tire wear. In conclusion, these results highlight a high contribution of re-suspended road dust in TRCP, especially during on-road experiments.

Finally, all these results made it possible to conclude about the probable origin of the analyzed particles and their proportion according to their chemical composition and size, as presented in Tableau 19.

Composition	Probable origin	Test track		On-road	
		d<1µm	d>1µm	d<1µm	d>1µm
Si-rich	Tire wear	42%	--	--	--
NaCl-rich	Re-suspended road dust from sea salt	--	47%	82%	53%
Fe-rich	Tire wear and/or brake wear	20%	19%	10%	26%
Agglomerated (Al, Si, S, Ca, Fe...)	Tire wear and road wear	32%	34%	8%	21%

Tableau 19 : Composition, origin and proportion of TRCP collected during test track and on-road experiments (from fig.52)

It would be now interesting to examine more precisely the composition of the NEPs and in particular the elemental ratios in order to identify more precisely their origin (tire wear or brake wear), which will be done in a further study.

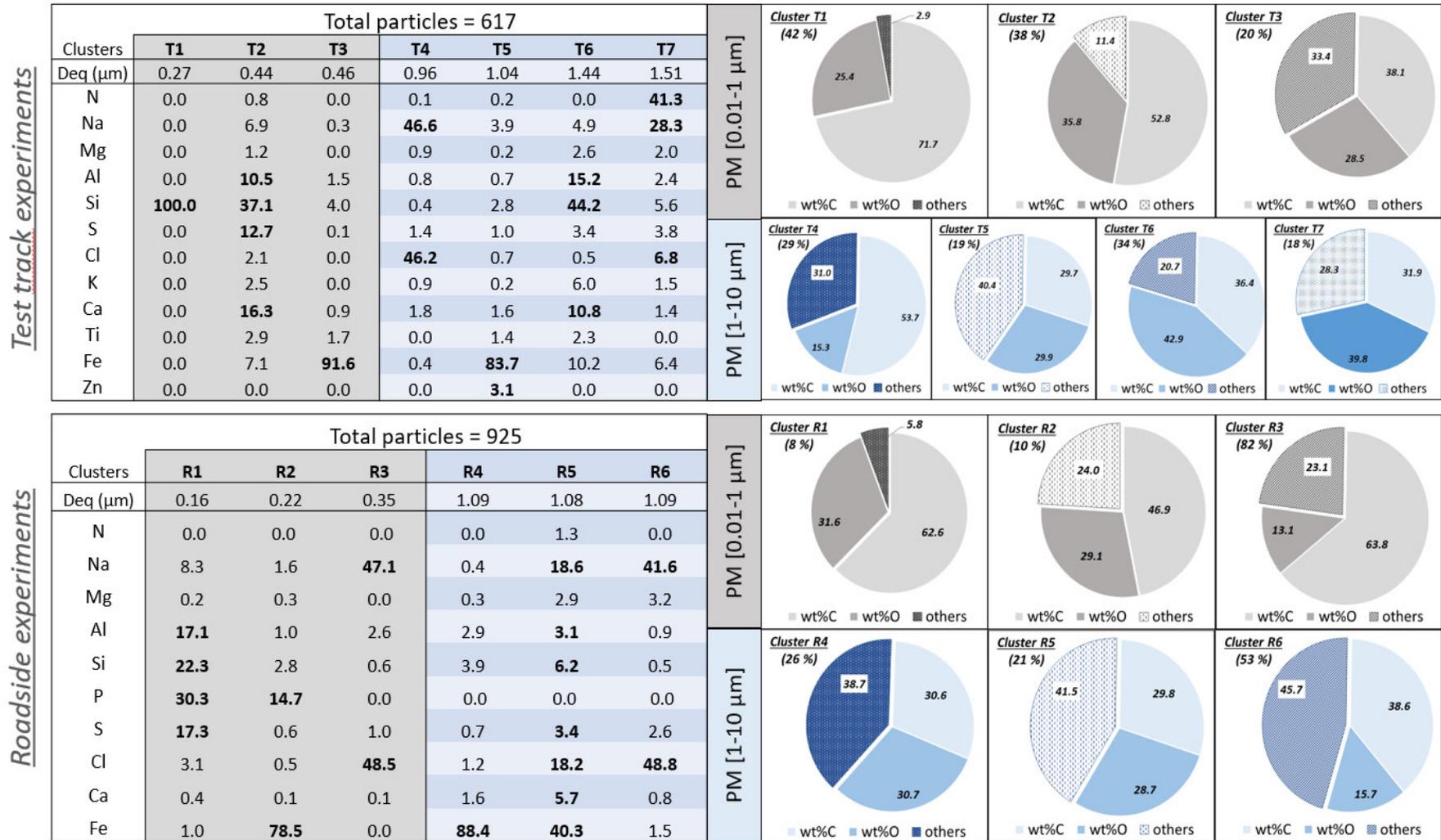


Figure 52 : Statistical classification of TRCP collected rear-of-wheel, during test tracks experiments (above) and during on-road measurements (below), the table represent elemental composition considering others elements than C and O (in wt.% normalized without C and O)

III.3. Conclusion

Chemical analysis of source materials (tire, road surface and brake pads) allows to better determine the origin of TRCP sampled rear-of-wheel. Since, contribution of BWP to TRCP emissions could not be neglected, particularly during acceleration phases; we studied BWP according to their brake pad composition used. SEM-EDX analysis of BWP showed that fine and ultrafine particles might result from the combustion processes that develop at the interface between the brake pad and the rotor disc during heavy braking, while coarse BWP may come from aggregation of particles formed through mechanical degradation of brake pads materials and of re-suspended road dust.

Giant TRCP could have distinct origins, according to their morphology and elemental composition; they are likely originated from mechanical abrasion of tire tread and/or road surface. TWP formed of carbon-rich particles from tire rubber, having flaked-shape, and/or metallic-rich particles from filler mixture, having irregular-shape. RWP have likely elongated shape and a high mineral content. Most of giant TRCP are also formed through agglomeration process, consisting of mineral incrustations embedded with tire rubber.

Micron- and submicron-sized fractions are of more interest given their serious health effects. Most TRCP, in the submicron-sized fraction ($d < 1\mu\text{m}$), stem from tire wear, are C- and Si-rich particles. Others are either Fe-rich, probably come from brake wear or tire wear, or agglomerated particles (contains Al, Si, S, Ca, Fe, Na, Mg...), integrated both tire and road surface wear. Whereas the large proportion of the micron-sized TRCP ($d > 1\mu\text{m}$) consist of re-suspended road dust from sea salts, as well as agglomerated particles from both tire and road wear. Comparison of TRCP measured with test track and on-road experiments showed that the contribution of re-suspended road dust was higher under real-driving conditions, even in the submicron fraction, and tire wear particles on-road are likely accumulated/ agglomerated with other particles.

Finally, TRCP emissions are conditioned locally by the degree of contamination and chemical composition of the dust deposited on the pavement. BWP is also concerned. This approach necessitates on-board and roadside devices capable of detecting situations prone to non-exhaust emissions and warning drivers to adapt their speed. Moreover, given that the chemical composition of TRCP is correlated with the composition of both road surface and tires, making progress in the composition of pavement and in tire tread toward less toxic and more environmentally-friendly materials would be a positive step.

IV. Les conclusions

Les mesures embarquées menées avec un véhicule instrumenté ont permis d'étudier la dynamique d'émission puis de caractériser les particules générées par le contact entre le pneu et la chaussée. En dépit d'un écart significatif de l'intensité des émissions, les données obtenues sur route et sur piste d'essais demeurent relativement cohérentes. Ainsi, pour les deux types d'expérimentations, la distribution granulométrique en nombre ont été trouvée bimodale ; avec un mode ultrafin entre <100 nm et un mode fin proche de 100-500 nm. Ceci suggère que l'utilisation de pistes d'essais peut s'avérer fructueuse pour analyser les processus d'émission identifiés sur route. Les limites associées aux mesures sur piste reflètent principalement les différences de flux de trafic et de taux de contamination des chaussées. Ces mesures ont toutefois permis d'accéder à une évaluation contrôlée du rôle du troisième corps, de la texture et du vieillissement des chaussées sur les mécanismes se développant à l'interface pneu-chaussée. À titre d'exemple, les données obtenues sur la piste indiquent que des valeurs de micro- et macro-texture plus élevées entraîneraient une diminution des émissions de TRCP.

Les résultats obtenus constituent un premier pas vers le développement d'outils de calcul destinés à estimer les émissions de TRCP et TRWP en fonction des variantes de trajets choisis. Toutefois, une évaluation précise (de l'ordre de 10 %) n'est pas facilement réalisable en raison de la variété des facteurs qui modifient la relation avec la vitesse, notamment le type de pneu, la composition et la texture de la chaussée, la contamination de la surface de la route, les caractéristiques du trafic routier et le comportement du conducteur. On peut ainsi remarquer qu'une part non négligeable des émissions de TRCP provenant des processus d'usure, participe à la constitution d'un troisième corps qui amplifie les émissions de TRWP. La dynamique des émissions de TRWP reflète alors en partie l'état d'équilibre entre l'accumulation de ce troisième corps et sa re-suspension. Ceci implique le remaniement et le détachement des dépôts de particules, présents sur les pneus et le revêtement routier. Parmi les diverses particules concernées, nous avons identifié des fragments métalliques proches de ceux des plaquettes de freins et potentiellement libérées lors du freinage. Par ailleurs, les mesures embarquées sur route ont montré que les zones urbaines ne sont pas les plus propices aux émissions de TRCP, mais plutôt les zones périurbaines où la contamination par les poussières déposées sur les routes, la vitesse du trafic et ses variations sont toutes plus prononcées. Ainsi, les émissions de particules par unité de temps augmentant de manière non linéaire avec la vitesse. On observe une forte progression de celles-ci au-delà de 70 km/h (en particulier des classes les plus fines). A cela s'ajoute le fait que les accélérations et décélération accentuent également ces émissions, en

particulier dans les extrémités des gammes de tailles enregistrées : i.e. ultrafines et micrométriques. Or, les zones périurbaines concentrent les situations où la vitesse du trafic routier est relativement importante et/ou ce dernier manque de fluidité. Une limitation de la vitesse à moins de 70 km/h pour les grands axes autoroutiers qui traversent et desservent le domaine périurbain ainsi que du nombre et de la durée des congestions pourrait s'avérer bénéfique en terme de réduction combinée des émissions à / hors échappement (incluant la re-suspension, l'abrasion des pneus, de la chaussée comme des freins).

L'analyse chimique par microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (MEB-EDX) a finalement permis de déterminer la morphologie et la composition élémentaire des TRCP en fonction de leur granulométrie. Une analyse complémentaire des sources des émissions de TRCP et TRWP (pneu, surface de la route et plaquettes des freins) a été menée et l'origine de ces particules a pu être mieux identifiée. Les TRCP ayant un diamètre $>10\mu\text{m}$ sont probablement issues de l'abrasion mécanique de la bande de roulement des pneus et/ou du revêtement routier. Les particules d'usure du pneu TWP ont une forme en écaillée, et elles sont riches en carbone et plus occasionnellement en fragments métalliques provenant du mélange de remplissage. Les particules d'usure de la route RWP ont généralement une forme allongée et une forte teneur en minéraux. La plupart des TRCP $>10\mu\text{m}$ sont formées par agglomération avec des incrustations de minéraux incorporées dans le gomme de caoutchouc. Les TRCP dans la gamme de taille [1-10 μm] sont majoritairement constituées de poussière de route remise en suspension (47% sur piste et 53% sur route) ainsi que des particules agglomérées, provenant à la fois de l'usure des pneus et de la route (34% sur piste et 21 sur route). 42% des TRCP, dans la fraction submicrométrique ($d < 1\mu\text{m}$), mesurées sur piste c.à.d. la contamination de la route est minimisée, proviendraient principalement de l'usure des pneus, et sont donc des particules riches en C et en Si. En revanche, environ 82% des particules submicrométriques analysées sur route proviennent de la remise en suspension de poussière de route, ce qui confirme l'influence de ce troisième corps, non seulement à la dynamique des émissions de TRCP, mais aussi à leur composition chimique.

Chapitre 5 : Les particules atmosphériques en bord de route

I. Introduction

Comme observé lors des expérimentations menées en laboratoire et sur piste ou route (chapitres 3 et 4), les particules émises hors échappement dans l'atmosphère ont des tailles, des formes et des compositions chimiques très variables selon leur origine (usure des freins, des pneus ou de la chaussée, remise en suspension des poussières accumulées sur la chaussée...). Ces caractéristiques dépendent également de paramètres intrinsèques à chacune des sources d'émission (type de plaquettes, force de freinage, vitesse du véhicule, caractéristiques de chaussée...) (Amato 2018).. La contribution relative de ces sources est généralement estimée à l'aide de traceurs métalliques (Sternbeck et al., 2002; Lough et al., 2005; Lawrence et al., 2013; Lin et al., 2015; Cahill et al., 2016; Oakes et al., 2016). Parmi ces émissions hors échappement, l'usure des freins est considérée comme une des sources impactant le plus les teneurs en PM₁₀ en bordure de route (Gietl et al., 2010). A titre d'exemple, Harrison et al., (2012) ont évalué sur Londres, à l'aide de traceurs métalliques, la contribution moyenne de l'usure des freins aux émissions de PM₁₀ hors échappement à environ 55.3±7.0 % en masse, la remise en suspension des poussières de route représente 38.1±9.7% des émissions de PM₁₀ et l'usure des pneus 10.7±2.3%. Néanmoins, se basant sur une synthèse des études bibliographiques de type « sources-récepteur », Padoan and Amato (2018) considèrent qu'à l'échelle mondiale, les poussières remises en suspension de la route correspondent à la source prépondérante de PM₁₀, avec une contributions moyenne légèrement plus élevée (22 % en moyenne) que l'échappement du véhicule (21 %), et sensiblement plus élevée que l'usure des freins (7 %) et des pneus (4 %). Dans le cas des PM_{2.5}, la contribution des poussières de route dans cette même étude est toujours la plus élevée (moyenne de 11 % des PM_{2.5}) parmi les autres (9 % provenant de l'usure des freins et 2 % de l'usure des pneus), mais sensiblement inférieure à celles émises à l'échappement des véhicules (24 %). Ces contributions relatives dépendent néanmoins fortement du contexte climatique : Les émissions liées à la remise en suspension des poussières de route varient d'un facteur 0.6 à 1.8 selon le type de climat rencontré (Padoan and Amato, 2018). Enfin, l'impact du trafic routier sur les concentrations en PM_{2.5} en bord de route présente une forte variabilité temporelle et spatiale (Jeong et al., 2019). Dans ce contexte, Ferm and Sjöberg, (2015) ont évalué la contribution directe du trafic routier à une augmentation moyenne de 22% des PM_{2.5} en bord de route par rapport au fond urbain, avec une forte variabilité temporelle dépendant notamment des conditions météorologiques (force et direction

du vent) et de la topographie locale (effets de « street canyon »). Sofowote et al., (2018) ont comparé entre les concentrations en PM_{2.5} d'une station du trafic routier (<15 m de l'autoroute) et une autre relativement loin (~170 m), et ils ont observé un impact direct du trafic routier (appelé « PM_{2.5} imbalance »). Les auteurs critiquent la contribution du trafic routier aux concentrations ambiantes locales de PM_{2.5} auxquelles les habitants sont exposés et soulignent l'importance de mettre en place des stratégies de contrôle et de réduction de la pollution particulaire.

Malgré une contribution incontestable et grandissante des émissions hors échappement sur la qualité de l'air en bord de route, seules quelques études en bord de route décrivent, à l'échelle de la particule, la composition et les caractéristiques morphologiques de ces particules atmosphériques issues des émissions hors échappement (Bucko et al., 2011; Weinbruch et al., 2014; Sanderson et al., 2016) ainsi que leur évolution physico-chimique en champs proche (Dall'Osto et al., 2016).

Dans ce contexte, en complément de la caractérisation des particules hors échappement collectées à la source lors des expérimentations en laboratoire et sur piste/route, l'objectif de cette étude était de caractériser les particules atmosphériques présentes en bord de route, dans différents types d'environnement (urbain ou péri-urbain) et d'en identifier les particules issues des émissions hors échappement. Il s'agissait notamment de comprendre l'éventuelle évolution physico-chimique de ces particules atmosphériques en champ proche (de la source au bord de route) et de préciser les phénomènes environnementaux qui peuvent influencer leurs caractéristiques. À ces fins, deux campagnes au bord de route ont été mises en œuvre pour lesquelles des prélèvements et analyses chimiques ont été réalisés par différentes méthodologies analytiques, l'ensemble de cette méthodologie étant décrit dans le chapitre 2. Néanmoins, bien qu'ayant contribué aux prélèvements et mesures, les résultats de la seconde campagne n'ont pas été totalement exploités au cours de cette thèse et seuls les résultats du traitement des données de la première campagne sont présentés et discutés dans ce chapitre.

II. Conditions météorologiques et trafic routier

Pour rappel, trois sites d'études ont été sélectionnés dans le cadre de la première campagne en bord de route (Tableau 6) :

- Un site en situation de roulage en environnement péri-urbain (Site de Saint Priest : SP)
- Un site en situation de freinage/accélération en environnement péri-urbain (Aire de péage de Saint Quentin Fallavier : SQ)

- Un site en situation de roulage en environnement urbain (site du Rondeau à Grenoble : R).

Ces trois sites correspondent à des chaussées parallèles à un axe orienté est-ouest. Pour chacun des sites, deux stations ont été instrumentées simultanément, l'une en aval et l'autre en amont de la route par rapport à la direction du vent des vents dominants dans la région à cette période, soit des vents de nord-est (Figure 53).

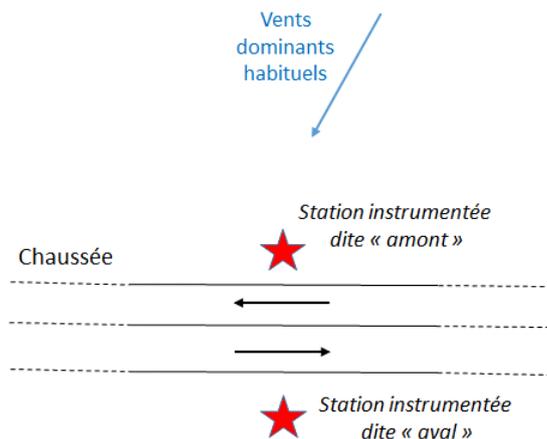


Figure 53 : schéma conceptuel d'implantation des stations dites « amont » et « aval » sur les trois sites étudiés.

II.1. Caractéristiques du trafic routier

Les sites sélectionnés dans le cadre de cette étude sont des routes à forte circulation (Figure 54). Pendant la campagne de prélèvement, on dénombre en cumulé sur la journée plus de 40 000 véhicules par sens de circulation pour les sites de Saint Priest et Saint Quentin Fallavier, dont en moyenne 14% de poids lourds, et plus de 52 000 véhicules par sens de circulation pour le site du Rondeau. La Figure 54 présente l'évolution temporelle du trafic routier lors des jours de prélèvement sur chacun des sites. On remarque que le flux de véhicules est maximal entre 7h30 et 9h, puis entre 17h00 et 19h. La vitesse moyenne des véhicules est relativement constante au cours de la journée sur le site de Saint Priest (« site de roulage »), (environ 120 km/h), ce qui confirme la qualification de ce site comme étant un site de roulage associé à de relativement faibles émissions de particules hors échappement. Le site de Saint Quentin Fallavier étant une barrière de péage, on y observe de fortes décélérations et accélérations selon que les véhicules se trouvent en amont ou en aval du péage et il s'agit donc d'un site pour lequel les émissions particulières du trafic routier sont relativement importantes. Les freinages engendrent de fortes émissions de particules hors échappement, alors que les accélérations contribueront à une augmentation des émissions à l'échappement. Enfin, le site du Rondeau est un site à la fois de

roulage et de freinages/accélérations selon l'heure de la journée, car les encombrements durant les heures de pointe provoquent d'importants ralentissements.

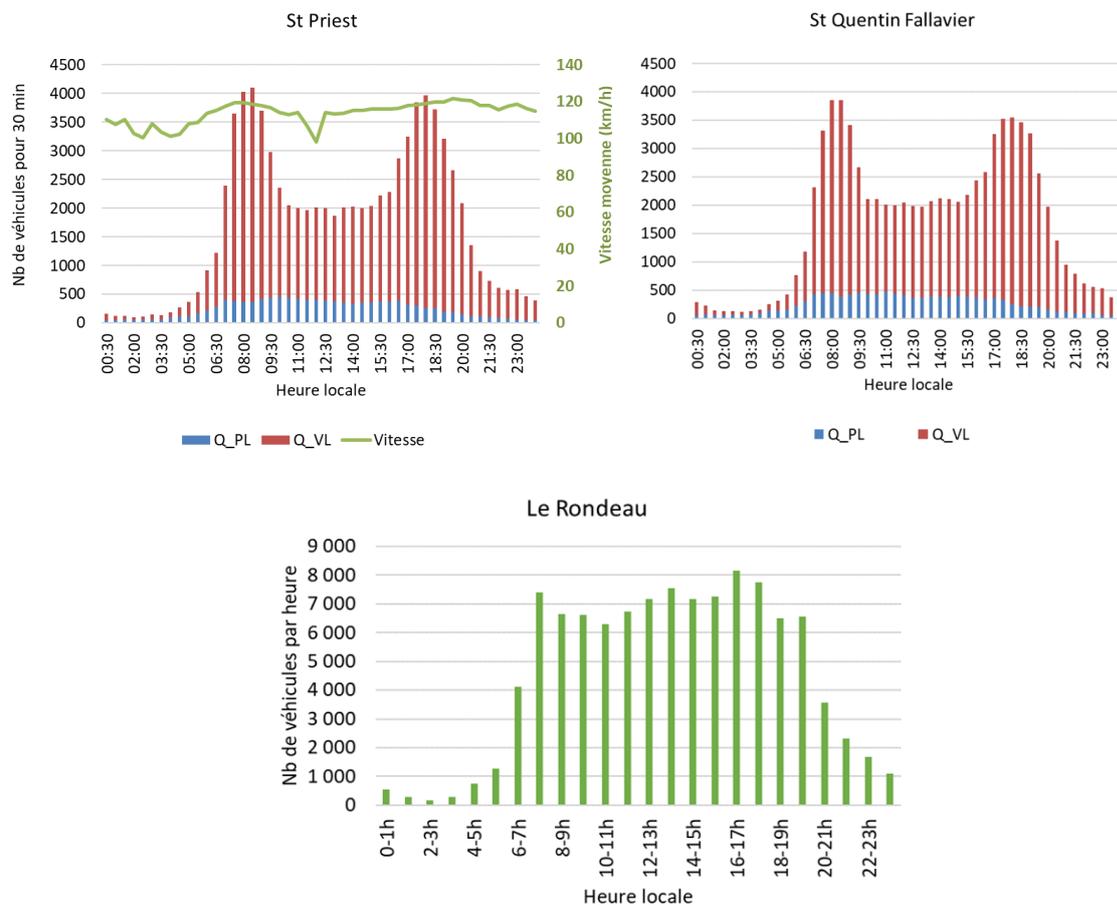


Figure 54 : Évolution temporelle du trafic routier cumulé dans les 2 sens de circulation, durant la campagne de mesures et prélèvements (Q_{PL} : Nombre de poids-Lourds ; Q_{VL} : Nombre de véhicules légers).

Quel que soit le site considéré, le flux maximal de véhicules est observé entre 7h et 9h et entre 16h et 19h. C'est donc durant ces périodes que les prélèvements de courte durée ont été réalisées, périodes pour lesquelles les émissions automobiles sont maximales et le bruit de fond atmosphérique impacte le moins la charge atmosphérique.

II.2. Conditions météorologiques:

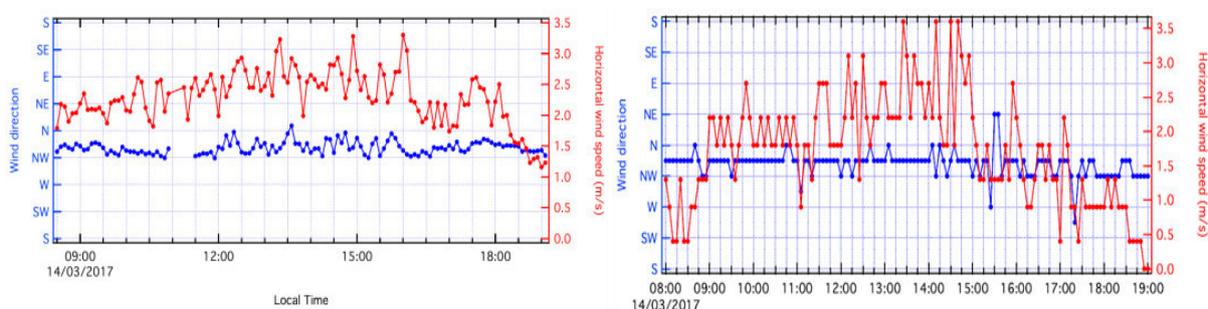
La dispersion de l'air est un facteur important qui contrôle la concentration de particules près de la route (Ferm and Sjöberg, 2015). Les paramètres météorologiques ont été enregistrés sur les stations dites « aval » à l'aide d'un anémomètre ultrasonique, qui permet des mesures beaucoup plus précises que celles réalisées sur les stations dites « amont » à l'aide d'une station météorologique classique (vents classés par secteurs). L'évolution temporelle de la force et la

Chapitre 5 : Les particules atmosphériques en bord de route

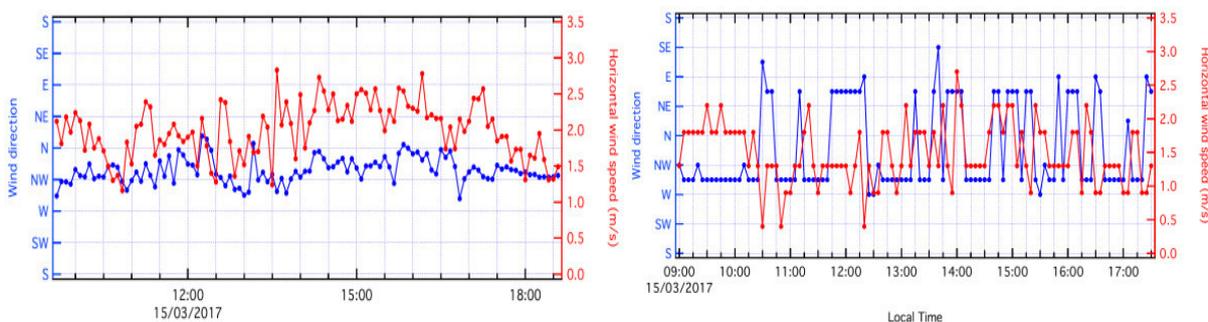
direction du vent, durant la journée, pour les trois sites d'études, sont présentés dans la Figure 55.

Le site de Saint-Priest (SP) était sous l'influence de vents provenant de Nord-Nord/Ouest durant le jour de prélèvement, sur la station dite « amont » comme sur la station dite « aval ». Ces deux stations ont donc bien joué leur rôle, défini a priori considérant les vents dominants dans la région : La station amont rend compte du fond atmosphérique alors que la station aval est sous l'influence directe des émissions liées au trafic automobile local. Le vent est légèrement plus faible sur la station amont en début et fin de journée (8h-9h et 17h-19h respectivement), ce qui peut s'expliquer par la présence d'une haie au nord du site amont qui peut ralentir localement le vent lorsque sa force est faible.

Site Saint Priest (SP)



Site Saint Quentin Fallavier (SQ)



Site le Rondeau (R)

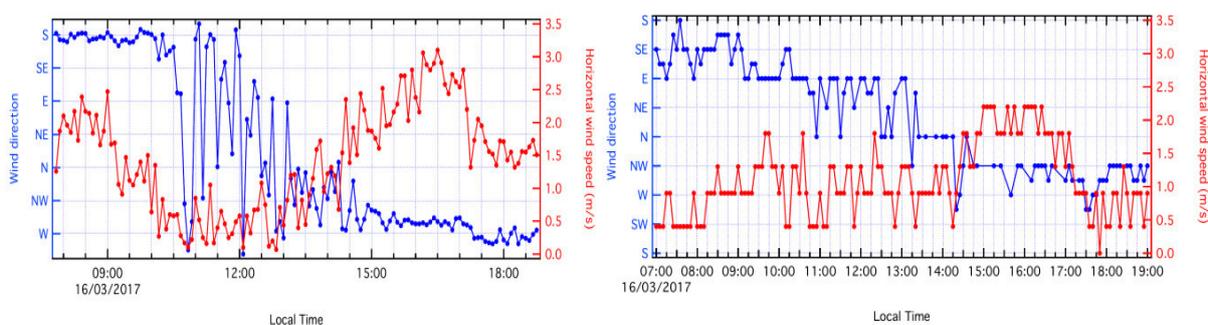


Figure 55 : Evolution temporelle de la force et la direction du vent enregistrées sur les sites de Saint Priest, de Saint Quentin Fallavier et du Rondeau, dans les stations aval (gauche) et amont (droite)

L'origine des masses d'air échantillonnées et l'influence potentielle de polluants transportés sur de longues distances peut être appréhendées à l'aide des rétro-trajectoires des masses d'air, calculées à l'aide du modèle lagrangien Hysplit (Stein et al., 2015). Les trajectoires des masses d'air ayant arrivant sur le site de Saint Priest durant les prélèvements sont relativement similaires quelle que soit l'heure de la journée considérée (Figure 56). Il s'agit de masses d'air s'étant potentiellement chargées en polluant à basse altitude (inférieure à 500m) dans le nord-est de la France.

Les relevés météorologiques sur le site de Saint Quentin Fallavier (Figure 55) montrent une situation relativement stable durant la journée avec des vents orientés nord-nord/ouest et une force de vent comprise entre 1,5 et 2,5 m/s, quelle que soit la station de mesure considérée (amont ou aval de la chaussée par rapport au vent). Pour ce qui est du transport sur de longues distances, les trajectoires des masses d'airs échantillonnées (Figure 56) proviennent du nord-est de la France à basse altitude, elles ont donc pu se charger en pollution dans cette région.

Les données météorologiques enregistrées sur le site du Rondeau en agglomération Grenobloise sont par contre plus contrastées (Figure 55). La force des vents était relativement faible toute la journée, hormis entre 14h30 et 17h. Par ailleurs, alors que les vents provenaient du sud en matinée, ils ont tourné progressivement dans la journée pour passer au nord vers 14h. Ainsi, la station prédéfinie comme étant la station « amont » a en fait joué le rôle de station « aval » dans la matinée, avec des vents très faibles et tourbillonnant entre 10h30 et 13h30 (heure locale). On s'attend donc à avoir peu de différences dans les caractéristiques physico-chimiques des aérosols prélevés sur les stations dites amont et aval durant cette période. Par contre, le vent s'est établi au nord-ouest avec une vitesse moyenne de l'ordre de 2 m/s jusqu'à 17h30. Les stations dites « amont » et « aval » ont donc clairement joué leurs rôles respectifs durant cette période.

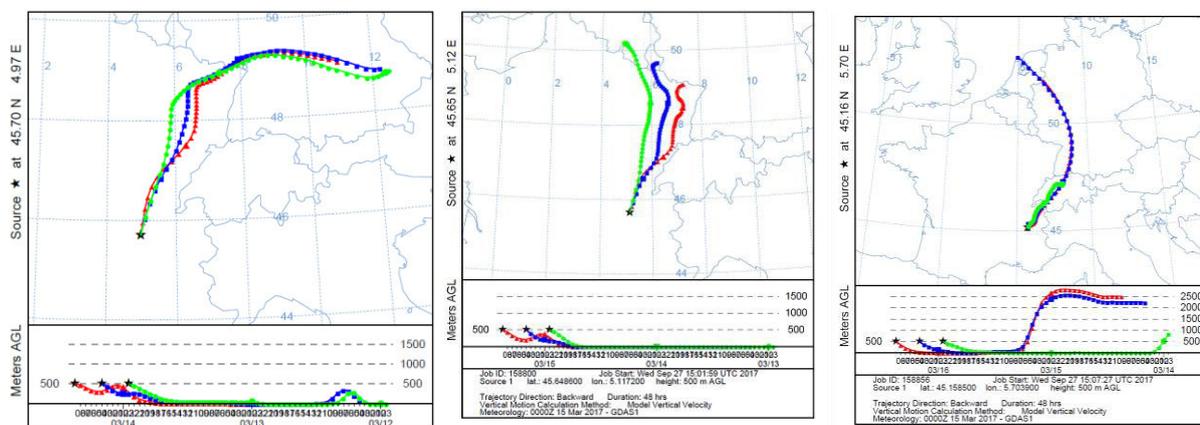


Figure 56 : Rétro-trajectoires sur 48h des masses d'air arrivant à 500m d'altitude sur le site du SP, SQ et R à 9h (vert), 14h (bleu) et 19h (rouge) (calcul Hysplit, www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php).

La comparaison des trajectoires des masses d'air collectées au cours de cette journée sur le site du Rondeau montrent également une évolution au cours de la journée (Figure 56). Si on se limite aux masses d'air ayant survolé le continent en dessous de 500m d'altitude, couche atmosphérique dans laquelle elles sont susceptibles de se charger en polluants, les trajectoires survolent quasiment les mêmes zones géographiques, à la différence près que la trajectoire du matin (en vert) est associée à des vitesses de déplacement horizontal beaucoup plus faibles. Ainsi, cette dernière correspond à des conditions engendrant peu de dispersion des polluants mais au contraire à des conditions propices à leur accumulation. On peut donc s'attendre à une contribution des émissions de particules primaires de sources régionales relativement élevée ce jour au matin et qui ira en diminuant au cours de la journée.

III. Analyses granulométriques

III.1. Évolution temporelle de la concentration en nombre des particules

La Figure 57 montre la variation horaire de la concentration en nombre des particules de la gamme de taille 0.007 – 10 μm (données ELPI), pour les stations aval et amont, durant deux journées de mesures (8h/9h-18h). Un problème d'enregistrement des données du site SP ne nous a pas permis de tracer cette évolution complète pour sa station aval. Cependant, une nette différence entre les concentrations de la station aval et amont a été observée l'après-midi. Pour le site SQ, on remarque que la station aval présente une concentration moyenne 2,21 fois plus importante que celle de la station amont, elle semble donc plus impactée par les émissions du trafic routier, alors que la station amont s'approche de la concentration du fond péri-urbain ce jour. On note une légère variation de la concentration au cours de la journée sur la station « amont » qui ne peut s'expliquer par les conditions météorologiques qui étaient relativement stables au cours de cette journée. L'ensoleillement étant important, une augmentation de la photochimie au cours de la journée pourrait être à l'origine de cette légère augmentation de la concentration en nombre de particules, bien qu'une évolution de la contribution de sources régionales ne puisse être écartée. La concentration en nombre des particules sur la station dite « aval », était décroissante durant la matinée (après 9h) et croissante l'après-midi, suivant en cela l'évolution du trafic routier (Figure 54). Dans le même contexte, (Zhu et al., 2002; Sun et al., 2012) ont trouvé que les concentrations en nombre élevées observées au bord de la route sont synchronisées avec l'augmentation du volume du trafic routier. On peut donc raisonnablement s'attendre à ce que les prélèvements réalisés sur la station « aval » de ce site SQ soit directement impactés par les émissions locales du trafic routier. Par ailleurs, (Massoli

et al., 2012) ont indiqué que les niveaux de pollution augmentent aux premières heures du matin (entre 6h15-7h30) avec le trafic et restent confinés dans la couche limite atmosphérique. Après le lever du soleil, la profondeur de cette couche limite augmente, ce qui entraîne la dispersion des polluants au sol. En effet, avec le lever du soleil, le réchauffement thermique de la surface induit le transport et le mélange de l'air vieilli en altitude, qui est généralement pauvre en polluants primaires tels que les NOx et plus riche en polluants secondaires, par exemple, l'O3.

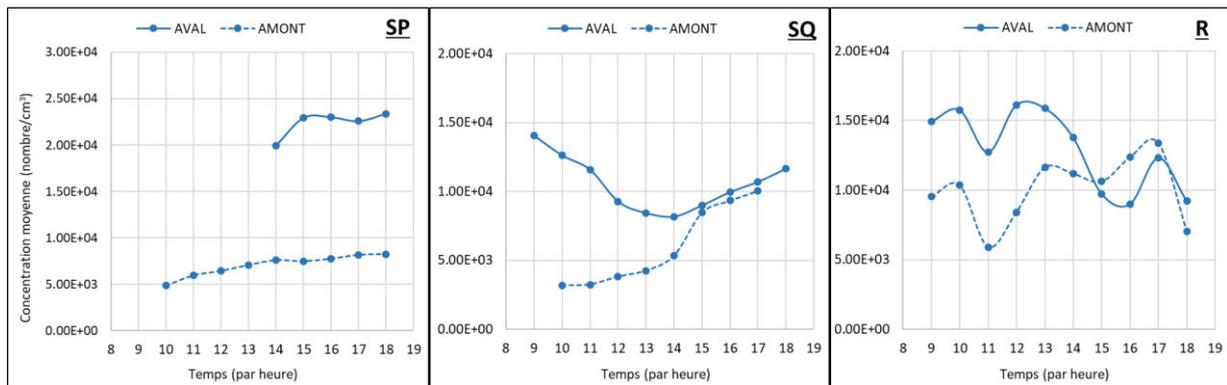


Figure 57 : Variation temporelle horaire de la concentration moyenne en nombre par dans les deux stations étudiées de chaque site

Pour le site R, les concentrations moyennes en nombre sur la période de mesure sont peu différentes entre les stations dites « amont » et « aval » ($1,00 \times 10^4$ et $1,32 \times 10^4$ part/cm³, respectivement). Par ailleurs, leur évolution temporelle (Figure 57) est globalement la même sur les deux stations qui sont probablement toutes deux impactées par les émissions locales du trafic routier durant cette journée. Cela s'explique notamment par des évolutions importantes de la force et la direction du vent sur ce site R au cours de la journée. De plus, une diminution de la concentration en aval au début de l'après-midi (entre 13h-16h) est probablement due à l'augmentation de la vitesse du vent, de 1 m/s jusqu'au 3 m/s, observée, en cette même période. Ce résultat est en accord avec celui de Pirjola et al., (2006), qui ont étudié l'effet de la force du vent sur les concentrations des particules au bord de route, durant des périodes de mesures en hiver et en été (la vitesse du vent est le plus souvent < 3 m/s, et en moyenne égale à 1.9 m/s). Les auteurs ont trouvé que des vitesses de vent plus élevées ont été associées à une concentration plus faible du nombre de particules, en particulier aux points de mesure situés à moins de 10 m du bord de la route, en raison d'une dilution plus importante.

On peut donc conclure que les conditions météorologiques c.-à-d. la force et la direction du vent, ainsi que la densité du trafic routier influencent fortement le nombre de particules au bord de route (Zhu et al., 2002; Charron and Harrison, 2003; Pirjola et al., 2006; Enroth et al., 2016).

III.2. Les distributions granulométriques

La Figure 58 présente les distributions granulométriques en nombre et en masse des particules atmosphériques mesurées au bord de route, pour chaque station (aval et amont) des trois sites étudiés (SP, SQ et R). Les distributions en nombre présentent trois modes : un mode de nucléation (diamètre $< 0.03 \mu\text{m}$), mode Aitken ($0.06 \mu\text{m} < \text{diamètre} < 0.1 \mu\text{m}$) et un mode d'accumulation ($0.1 \mu\text{m} < \text{diamètre} < 0.5 \mu\text{m}$). Ces trois modes ont été aussi observés dans l'étude antérieure de (Pirjola et al., 2006), menée par un laboratoire mobile au bord de route. Les distributions granulométriques en masse sont bimodales avec un mode d'accumulation ($0.5 \mu\text{m} < \text{diamètre} < 1 \mu\text{m}$) et un mode grossier (diamètre $> 1 \mu\text{m}$). Contrairement aux distributions en nombre, les profils de distribution massiques n'ont pas subi de changement entre les périodes de la matinée et de l'après-midi. D'une manière générale, une prépondérance du nombre de particules dans la gamme de taille $[0.007-0.1 \mu\text{m}]$ a été trouvée dans tous les sites étudiés, indépendamment du type de station (amont ou aval) : 78-85 % des particules mesurées appartiennent à cette fraction ultrafine, et seulement 15-20 % à la fraction fine ($0.1 < \text{diamètre} < 1 \mu\text{m}$). En résumé, les distributions granulométriques en nombre des particules au bord de la route montrent une prépondérance des nanoparticules, ayant un diamètre $< 0.1 \mu\text{m}$ qui évolue durant la journée, et alors que les distributions en masse sont dominées par les particules grossières (ou micrométriques).

Nos résultats (Figure 58) montrent que le mode de nucléation, prépondérant sur la station aval durant la matinée, est aussi présent sur la station amont durant toute la journée mais avec des concentrations moins importantes. Les résultats des concentrations moyennes en nombre mesurées avec le FMPS (Figure 59) montrent que ce mode de nucléation des particules au bord de la route est centré sur un diamètre égale à 11 nm, pour les trois sites.

La concentration élevée des particules ultrafines au bord de route a été également constatée dans les études antérieures (Charron and Harrison, 2003; Pirjola et al., 2006), que ce soit dans un site représentatif du trafic routier ou du fond atmosphérique, indiquant que le phénomène de nucléation des particules du fond atmosphérique affecte la formation des nouvelles particules (Charron and Harrison, 2003).

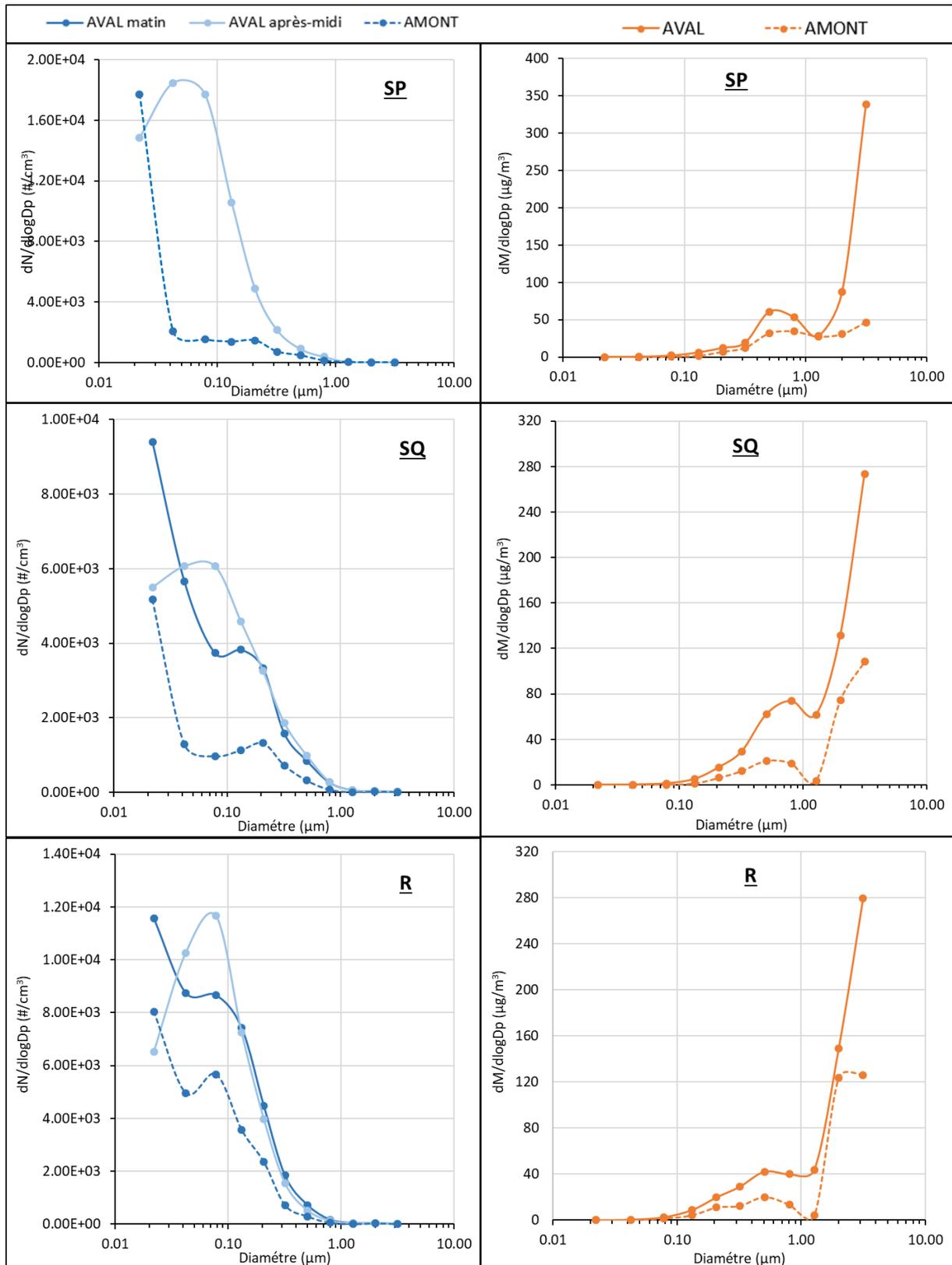


Figure 58 : Les distributions granulométriques en nombre (en bleu) et en masse (orange) des particules ayant un diamètre aérodynamique compris entre 0.007-10 µm pour les 3 sites : SP, SQ et R, dans les stations aval (matin et après-midi en nombre et durant toute la journée en masse) et les stations amont (durant toute la journée)

Zhang et al., (2017) ont aussi montré la présence des particules en mode de nucléation à 30 nm, durant la matinée, reflétant l'abondance des particules fraîchement émises avec une forte densité de trafic et comprenant l'accumulation de particules ultrafines et la formation de nouvelles particules provenant des émissions des véhicules. En effet, ces nanoparticules, très volatiles, peuvent provenir de la nucléation de l'acide sulfurique issu des composés soufrés des carburants et des huiles de graissage ainsi que des composés organiques volatils (Kittelson et al., 2008; Arnold et al., 2012). Bien que les nanoparticules issues du trafic routier proviennent en grande partie des émissions à l'échappement (Harrison et al., 2018; Kumar et al., 2014), nos expérimentations en laboratoire (chapitre 3), ont montré que ce mode de nucléation peut également être due à l'usure des freins (Beji et al., 2020).

Si on se concentre sur le site SQ, pour lequel les conditions météorologiques ont peu évolué au cours de la journée, on peut remarquer que durant l'après-midi le mode de nucléation de la station aval, qui est sous l'incidence des émissions locales du trafic routier, devient moins important et le mode d'Aitken est prépondérant avec un diamètre moyen autour de 60-80 nm (Figure 58). Cette transition vers des diamètres plus importants peut être expliquée par la croissance des particules par condensation et par la coagulation entre les particules du mode de nucléation pendant les processus de vieillissement atmosphérique du bord de la route (Bukowiecki et al., 2002; Liu et al., 2008; Polidori et al., 2008; Zhang et al., 2017). Ce phénomène de croissance des particules, comme indiqué par (Pirjola et al., 2006), est lent, raison pour laquelle il est favorisé durant l'après-midi. En revanche, la nucléation des particules fraîchement émises, est souvent plus rapide, favorisant ainsi la formation des particules ayant un diamètre < 30 nm durant la matinée. (Zhang et al., 2017) ont également observé une distribution plus large (40-80 nm) l'après-midi, que celle du matin (30 nm), avec la réduction des particules en mode de nucléation. Les auteurs ont attribué ce phénomène à la formation de nouvelles particules par des réactions chimiques et photochimiques, d'abord par nucléation, puis par accumulation de particules transportées depuis les zones de circulation intense (Pérez et al., 2010).

Pour conclure, la prépondérance en nombre des nanoparticules au bord de la route, reflète l'abondance des particules fraîchement émises par le trafic routier (mode de nucléation ayant un diamètre centré à 11 nm). Ces particules sont influencées à la fois par le fond atmosphérique, les émissions locales du trafic routier et également les processus physicochimiques qui peuvent avoir lieu lors de la dispersion des particules. En effet, au début de la journée, la concentration des particules au bord de la route augmente avec des impacts évidents des émissions du trafic

pendant les heures de pointe (8h-10h) (Padró-Martínez et al., 2012), et elle est sensiblement impactée par les conditions météorologiques (la concentration mesurée en aval est plus importante que celle en amont).

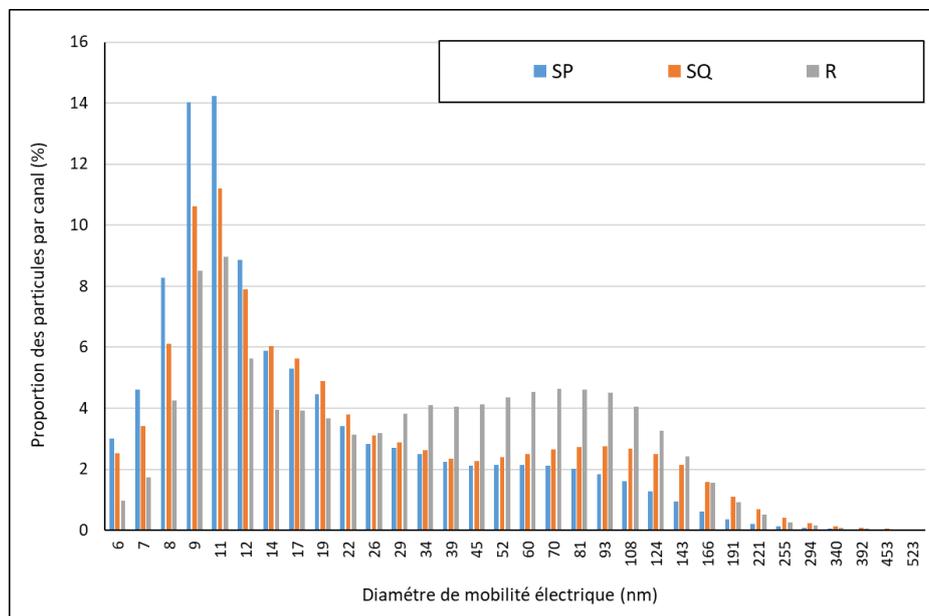


Figure 59 : Distributions granulométriques moyennes en nombre des particules ultrafines ayant un diamètre de mobilité électrique compris entre 6 – 523 nm sur les trois sites étudiés : SP, SQ et R, dans les stations aval

Le mode de nucléation, étant également trouvé dans les stations amont, contient probablement des particules secondaires préexistantes dans l’atmosphère, provenant du fond atmosphérique. Le mode d’accumulation ayant un diamètre centré entre 200-300 nm peut être dû soit à la croissance de ces particules du mode de nucléation (Wiedensohler et al., 2009), soit aux émissions des particules hors échappement, comme précédemment montré (Beji et al., 2020). De plus, une transition du mode de nucléation vers un mode Aitken (60-80 nm), durant l’après-midi, résulte probablement de la croissance par condensation et coagulation des particules âgées. Finalement, les particules formées au milieu de la journée ont aussi tendance à s’agglomérer (Liu et al., 2008) avec leur temps de résidence atmosphérique, expliquant ainsi la prépondérance du mode grossier en masse. Ce mode peut également être lié aux émissions hors échappement, notamment dues à l’abrasion mécanique des plaquettes des freins et des pneus ou/et à la remise en suspension des poussières déposées sur la chaussée par la circulation et les turbulences induites par les véhicules routiers (Beji et al., 2020).

III.3. Concentrations massiques de PM10, PM2.5 et PM1

Les concentrations massiques des particules au bord de route sur les stations dites « amont » et « aval » de chacun des sites sont présentées dans la Figure 60. La concentration moyenne totale en PM10, PM2.5 et PM1 représente les particules ayant un diamètre aérodynamique mesuré par l'ELPI compris entre 0.007 μm et 10, 2.5 et 1 μm , respectivement. Les concentrations moyennes en PM10 dans les stations aval varient de 123 à 131 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et sont plus élevées que celles enregistrées dans les stations amont qui varient de 38 à 62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Cette différence inter-stations des concentrations massiques est plus prononcée que celle observée avec les concentrations en nombre. En effet, le nombre des particules submicrométriques, ayant un diamètre $< 1\mu\text{m}$, contribuent à l'augmentation des concentrations en nombre, alors que la masse des particules grossières est plus importante. Ceci suggère que près que 60% des PM10 mesurés au bord de route sur les stations dites « aval » proviennent principalement des émissions du trafic routier local, notamment pour les sites SQ et SP pour lesquels il n'y a pas eu d'évolution de la direction du vent au cours de la journée.

La concentration massique de PM2.5, dans les stations « aval », est égale à 53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, durant l'après-midi sur le site SP, alors qu'elle atteint des valeurs plus élevées sur les sites SQ et R : égales à 74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivement durant la journée. En revanche, aucune évolution n'a été observée pour ces concentrations moyennes entre les périodes de la matinée et l'après-midi pour ces deux sites. Environ 43-50 % des PM2.5, dans ces stations, sont des PM1. Ce résultat confirme que la contribution des fractions fine et ultrafine au sein de la matière particulaire au bord de route est importante (Lonati et al., 2006; Slezakova et al., 2007; Harrison et al., 2012; Lawrence et al., 2016).

Les concentrations massiques de PM10 et PM2.5 enregistrées dans la station dites « amont » du site R, sont plus élevées (égales à 62 et 36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivement), comparée aux autres stations amont des sites SP et SQ (PM10 égale à 38 et 48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, et PM2.5 égale à 28 et 26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivement). Ceci confirme que cette station, était réellement impactée par les émissions locales du trafic routier, considérant les évolutions du vent observés au cours de cette journée. Par contre, les valeurs de PM1 sont proches pour les trois sites, suggérant que c'est plutôt la fraction des particules micrométriques (ayant un diamètre $> 1\mu\text{m}$) qui subit l'influence directe du trafic routier pour ce site (R).

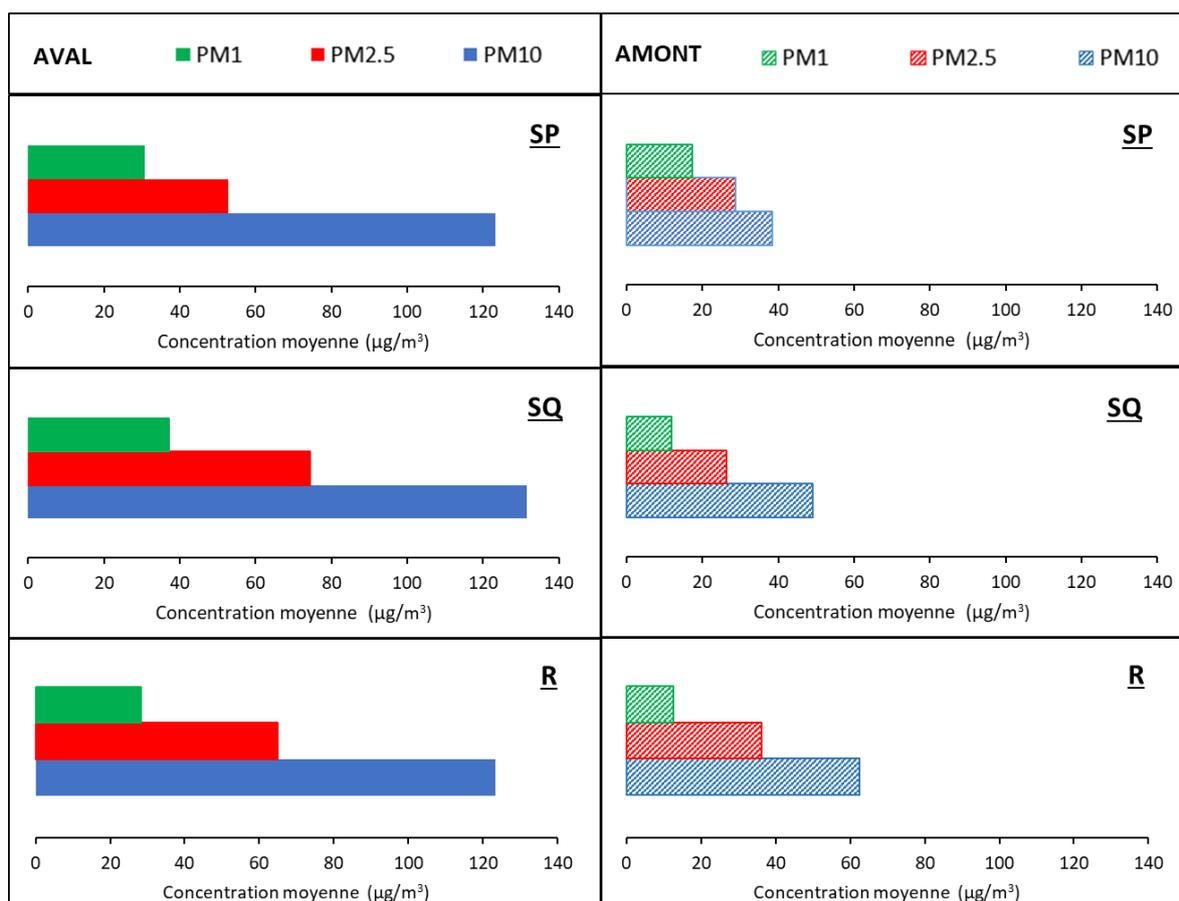


Figure 60 : Concentration moyenne massique de PM10, PM2.5 et PM1 pour chaque station de site SP (moyenne de la période de l'après-midi en aval et en amont), des sites SQ et R (moyennes durant la journée en aval et en amont)

La Figure 61 présente les proportions correspondant aux trois fractions formant les PM10 : PM1, PM2.5-1 et PM10-2.5. De manière générale, on note qu'environ 25 à 57% des PM10 appartiennent à la fraction PM10-2.5. Ce résultat est en cohérence avec celui trouvé par Amato (2018), en collectant des données annuelles de PM10 et PM2.5 d'environ 100 stations de mesures (en 2004 à 2014) en Europe. Ils ont trouvé que cette fraction représente 43% des PM10 pour des sites de trafic, et 34% pour des sites de fond périurbain, et en déduisent que la contribution du trafic routier est caractérisée par la fraction grossière des PM10. En revanche, une contribution plus importante de PM10-2.5 (>65%) a été constatée dans certaines stations, et les auteurs suggèrent que ceci est particulièrement dû aux contributions de la poussière remise en suspension (des sels de mers ou de la route).

Par ailleurs, la fraction PM2.5-1 représentait 30-38 % des PM10 dans le site R (Figure 61), représentant une contribution plus élevée par rapport aux autres sites. Comme il s'agit d'un site de roulage, caractérisé par des embouteillages, c.-à-d. des freinages faibles et peu fréquents, cette fraction peut être due aux émissions à l'échappement et/ou des poussières remises en

suspension lors du passage des véhicules. D'un autre côté, le mode caractérisant la distribution massique des particules émises par l'usure des freins et le contact pneu-chaussée a été trouvé centré à un diamètre égale à 2 μm (Beji et al., 2020), ce qui suggère que des émissions des particules hors échappement peuvent aussi contribuer à cette fraction (ça peut être le cas sur le site SQ).

La contribution des PM1 aux PM10 varie de 20-28% dans toutes les stations, hormis la station amont du site SP (Figure 61). On remarque que dans cette station, qui représente le fond atmosphérique régional, étant donné que les conditions météorologiques étaient stables ce jour, 45% des PM10 sont des PM1. Ceci suggère que la concentration de PM1 au bord de route peut être liée au fond atmosphérique régional, qui était élevé durant cette journée.

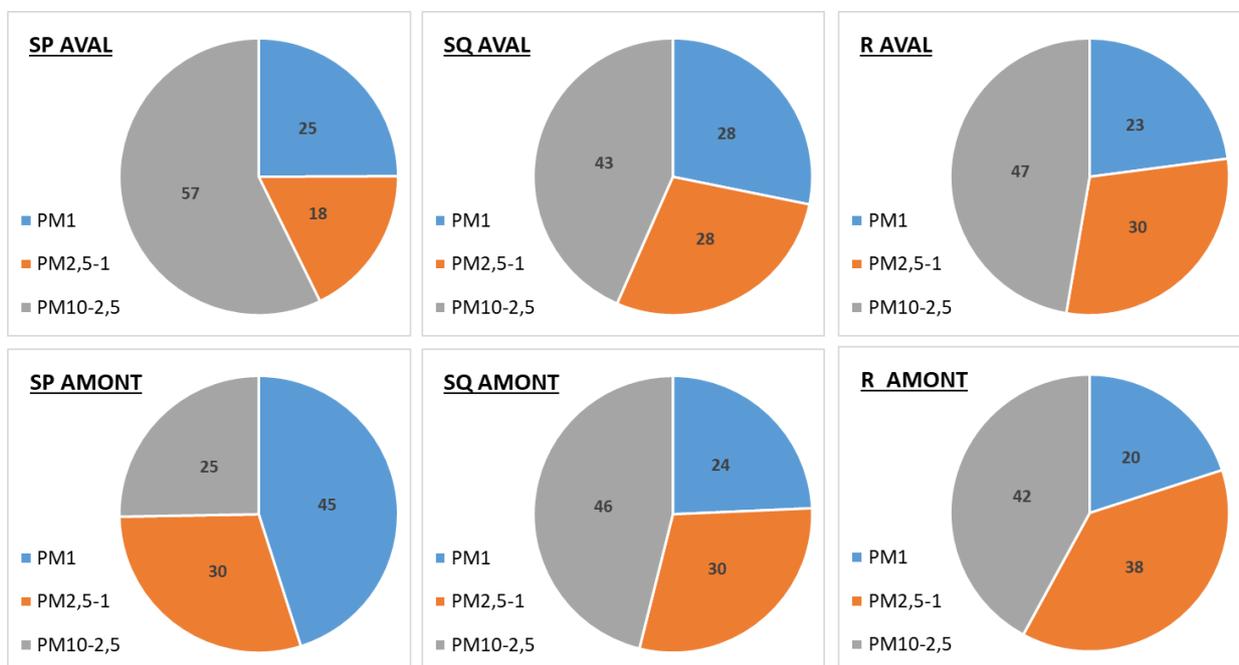


Figure 61 : Proportion des fractions PM1, PM2.5-1 et PM10-2.5 dans PM10

Pour conclure, les fractions PM10-2.5, PM2.5-1 et PM1 contribuent à environ 43%, 29% et 28% en moyenne des PM10 mesurés au bord de route. Il s'avère compliqué d'identifier une seule origine de ces fractions, puisque plusieurs sources (fond atmosphérique, trafic routier y compris les émissions à l'échappement et hors échappement, processus d'évolution physicochimique) peuvent contribuer simultanément aux émissions de même taille/type de particules. En outre, l'effet des conditions météorologiques ne peut être négligé. En effet, le vent induit la remise en suspension des particules fines et ultrafines (Harrison et al., 2001) et ces fractions sont ainsi transportées dans l'atmosphère sur de longues distances. Mais, lorsque

le vent est fort, ces particules vont être diluées et la concentration des particules grossières augmente.

Dans un contexte similaire, Lawrence et al., (2016) ont montré que la fraction PM_{2.5} contribue à 66% de PM₁₀ et est fortement influencée par le trafic et les conditions météorologiques. (Ferm and Sjöberg, 2015) ont évalué cette contribution directe du trafic routier à une augmentation moyenne de 22% des PM_{2.5} en bord de route par rapport au fond urbain, avec une forte variabilité temporelle dépendant notamment des conditions météorologiques (force et direction du vent). Par ailleurs, d'autres études ont montré que les émissions hors échappement représentent une source majeure de PM₁₀ (Harrison et al., 2012; Lawrence et al., 2013), la remise en suspension de la poussière de la route pouvant contribuer de manière prépondérante à ces émissions de PM₁₀ au bord de route (Thorpe et al., 2007; Lawrence et al., 2013; Padoan and Amato, 2018), bien que l'usure des freins peut parfois en être le contributeur majeur (Harrison et al., 2012). Ainsi, il convient de souligner l'importance d'étudier la composition chimique des particules liées à ces émissions au bord de route pour mieux identifier leur nature ainsi que la contribution de chaque source émettrice.

IV. Analyses chimiques

Les prélèvements de particules atmosphériques réalisés par impaction en cascade au bord de route pour les trois sites d'études ont été exploités de la manière suivante :

- Pour chaque étage d'impaction destiné aux analyses globales, la moitié de la membrane a été traitée puis analysée par chromatographie ionique par Elodie Ranson et Mikel Sader, respectivement stagiaires de BTS et de Master2 au sein du LPCA à Dunkerque. Ces analyses de la fraction hydrosoluble ont permis de calculer les concentrations atmosphériques des ions suivants : Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, F⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻.
- Pour chaque étage d'impaction destiné aux analyses individuelles de particules, j'ai analysé les prélèvements par MEB-EDX au cours de ce travail de thèse.

Le traitement des données résultant de ces différentes analyses est présenté dans cette partie.

IV.1. Étude de la fraction hydrosoluble de la matière particulaire en bord de route

Dans un premier temps, la limite de détection de la technique, pour chaque ion, a été évaluée à partir des « blancs échantillons ». Il s'agit de membranes vierges ayant été emmenées sur le terrain lors de la campagne de prélèvement, montées dans l'impacteur puis retirées quelques minutes plus tard sans passage d'air dans l'impacteur. Ces membranes sont ensuite traitées exactement comme les autres échantillons et analysées par chromatographie ionique. Les résultats obtenus pour ces « blancs échantillons », ainsi que les concentrations des ions associés aux particules atmosphériques sur les stations aval et amont des trois sites de prélèvement de la campagne sont présentés en Annexe 5. À partir des concentrations analysées par chromatographie ionique, la concentration de la fraction inorganique hydrosoluble (Figure 62) a été calculée pour chacun des sites (durant le matin, l'après-midi, en aval et amont). Par définition, cette fraction hydrosoluble (exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) est la somme de tous les ions présents dans un échantillon.

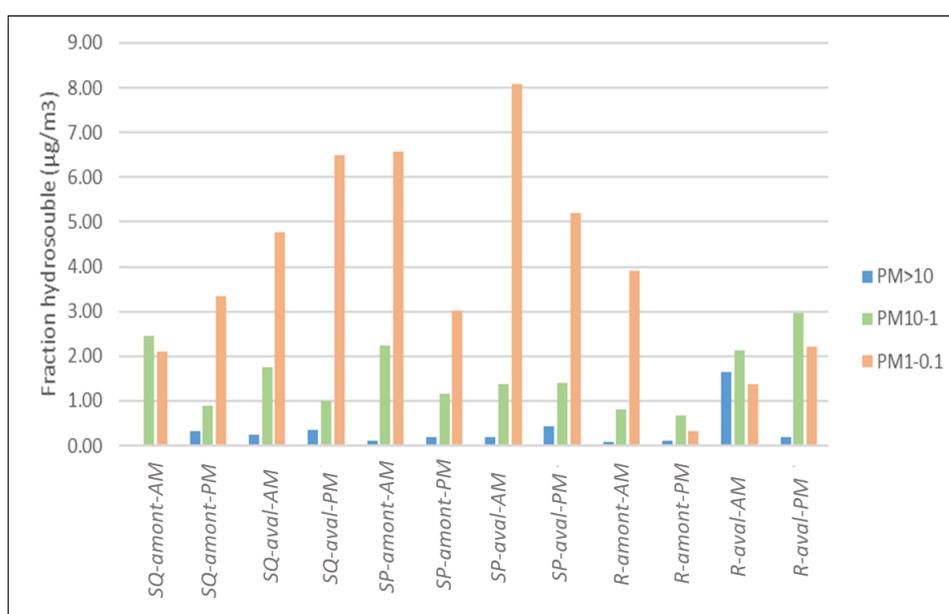


Figure 62 : Concentration en fraction hydrosoluble ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) pour les différentes fractions granulométriques prélevées sur les stations aval et amont des trois sites étudiés (SP, SQ et R) durant le matin (AM) et l'après-midi (PM).

On peut remarquer que dans la plupart des cas, les concentrations associées à la fraction submicronique (PM1-0.1 μm) sont plus importantes que celles de la fraction supermicronique (PM10-1 μm). Considérant la direction des vents au moment des prélèvements, la comparaison des concentrations obtenues au nord et au sud de la route devrait nous permettre de rendre compte de l'impact des émissions du trafic routier sachant que cet impact sera fortement

dépendant de la topographie et des conditions météorologiques qui sont responsables d'une dispersion plus ou moins rapide et importante des émissions. Parmi les différentes stations de prélèvements, on peut ainsi distinguer celles qui sont situées en amont des émissions du trafic routier (SQ-nord-matin, SQ-nord-après-midi, SP-nord-matin, SP-nord-après midi, R-nord-matin et R-nord-après-midi) des autres qui sont situées en aval de ces émissions. La concentration moyenne des ions inorganiques hydrosolubles dans la fraction PM₁₀-1µm est de $1.59 \pm 0.77 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (± 1 écart-type) en amont des émissions routières et est de $1.55 \pm 0.76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (± 1 écart-type) en aval de ces émissions. On ne constate donc pas de différence significative entre l'amont et l'aval pour cette fraction PM₁₀-1µm. Par contre, pour ce qui est de la fraction PM₁-0.1µm, on obtient une concentration moyenne de $2.79 \pm 2.15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (± 1 écart-type) en amont et de $5.11 \pm 2.04 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (± 1 écart-type) en aval des émissions routières considérant les vents locaux. On peut donc conclure que les émissions locales du trafic routier influent la fraction inorganique hydrosoluble submicronique, ce qui est cohérent avec la littérature (Zhang et al., 2017). Cette différence s'explique essentiellement par un apport de nitrate d'ammonium, composé chimique provenant essentiellement des émissions secondaires à l'échappement (Link et al., 2017). La formation de nitrate d'ammonium peut en effet avoir lieu très rapidement, à l'échelle de la ville (Amato et al., 2011), même en l'absence de longs temps de séjour dans l'atmosphère ou de processus de transport atmosphérique à longue distance. On peut donc conclure que quel que soit le site d'étude considéré dans notre étude, les émissions à l'échappement issues du trafic routier local vont induire une augmentation significative des concentrations atmosphériques en nitrate d'ammonium associées au PM₁ et donc des concentrations atmosphériques en PM de manière plus général, la fraction fine (PM_{2.5}) étant la plus impactée. Par contre, considérant la composition chimique des particules émises hors échappement par le trafic routier (chapitres 3 et 4), on peut déduire que les émissions hors échappement du trafic routier n'ont pas d'incidence significative sur les teneurs en ions inorganiques hydrosolubles en bord de route.

IV.2. L'analyse individuelle des particules

L'ensemble des prélèvements collectés durant la campagne à des fins d'études par microscopie électronique à balayage (MEB-EDX) a été analysé à raison de plus de 1000 particules observées par échantillon, soit un total d'environ 18 000 particules analysées. Les résultats spectraux obtenus sont à la suite traités pour aboutir à la composition élémentaire de chaque particule et

Chapitre 5 : Les particules atmosphériques en bord de route

les particules analysées sont ensuite classées par analyse hiérarchique ascendante utilisant le logiciel de statistique R, en fonction de leur composition chimique. Les particules classées dans un même cluster présentent ainsi des compositions chimiques semblables. Les classifications obtenues pour les particules collectées en station amont pour les trois sites étudiés sont présentées pour les fractions PM1-10 μ m (Tableau 20) et PM0.1-1 μ m (Tableau 21). Le nombre N de particules analysées par étage d'impaction y est reporté, ainsi que le diamètre moyen équivalent des particules d_{eq} pour chacun des clusters obtenus.

					Étage PM 1.0-10 μ m								
					Composition massique (%)								
Site	N	Cluster	%	d_{eq} (μ m)	C	N	O	Na	Al	Si	S	Ca	Fe
SP	866	SP1	53%	1.61	23%	1%	51%	1%	1%	3%	4%	7%	8%
		SP2	47%	0.91	54%	0%	39%	0%	0%	0%	3%	3%	0%
SQ	1046	SQ1	77%	0.81	34%	2%	48%	2%	0%	1%	4%	5%	3%
		SQ2	23%	0.78	63%	0%	34%	0%	0%	0%	2%	0%	0%
R	885	R1	53%	2.23	32%	0%	46%	1%	2%	4%	2%	5%	9%
		R2	47%	1.59	51%	1%	35%	0%	0%	1%	2%	1%	8%

Tableau 20 : Classification des particules collectées en station amont des trois sites SP, SQ et R pour la fraction PM1.0-10 μ m durant la journée. Seuls les éléments ayant un pourcentage massique supérieure à 1% dans au moins un des clusters sont présentés ici.

					Étage PM 0.1-1.0 μ m				
					Composition massique (%)				
Site	N	Cluster	%	d_{eq} (μ m)	C	O	S	Ca	Fe
SP	1203	SP1	32%	0.23	60%	34%	2%	2%	1%
		SP2	68%	0.17	72%	26%	1%	0%	0%
SQ	625	SQ1	31%	0.18	51%	38%	3%	1%	7%
		SQ2	69%	0.15	74%	25%	1%	0%	0%
R	1507	R1	34%	0.20	53%	38%	3%	3%	3%
		R2	66%	0.22	77%	21%	2%	0%	0%

Tableau 21 : Classification des particules collectées en station amont des trois sites SP, SQ et R pour la fraction PM0.1-1 μ m durant la journée. Seuls les éléments ayant un pourcentage massique supérieure à 1% dans au moins un des clusters sont présentés ici.

Dans les stations amont, indépendamment du site d'étude, la composition chimique des particules est comparable pour les deux fractions granulométriques. Les particules collectées sur l'étage d'impaction PM1-10 μ m sont classées parmi deux catégories (Tableau 20) : d'une part des particules ayant une forme agglomérée contenant C, O, Fe, S, Ca, Al, Si, N et Na, en proportions variables (SP1, SQ1 et R1), et d'autre part des particules carbonées, contenant de l'oxygène et du soufre (SP2 et SQ2). On remarque que les particules du site R (cluster R1 et

R2) sont plus riches en fer comparées aux autres sites et ont des diamètres plus grands, ce qui montre l'influence des émissions locales du trafic routier qui impacte cette station considérant les évolutions météorologiques au cours de la journée.

Pour la fraction PM_{0.1-1} μm (Tableau 21), quel que soit le site considéré, 66-69% des particules sont carbonées (wt%C>50) plus ou moins oxygénées, contenant en moindre mesure du soufre (SP2, SQ2 et R2), et ayant un diamètre moyen équivalent compris entre 150-500 nm. Les autres particules submicroniques contiennent également du Ca et Fe en faible quantité (SP1, SQ1 et R1). On note une présence systématique du soufre dans toutes les particules prélevées sur les stations amont, pour les deux fractions granulométriques, ce qui peut être dû à la présence d'aérosols secondaires de sulfates dans l'air ambiant.

					Étage PM ₁₋₁₀ μm									
					Composition massique (%)									
Site	N	Cluster	%	d (μm)	C	N	O	Na	Al	Si	S	Ca	Fe	Zn
SP matin (AM)	505	AM-SP1	10%	2.96	13.0%	12.9%	55.8%	7.1%	0.7%	1.3%	1.3%	6.1%	1.8%	0.0%
		AM-SP2	46%	1.38	25.3%	3.0%	51.5%	3.3%	3.4%	4.5%	1.2%	4.4%	3.1%	0.2%
		AM-SP3	31%	1.12	50.0%	3.9%	32.7%	1.7%	0.7%	0.5%	3.6%	1.1%	0.8%	5.0%
		AM-SP4	14%	1.01	22.9%	0.0%	33.1%	0.3%	0.4%	1.0%	2.7%	1.1%	38.0%	0.4%
SP midi (PM)	505	PM-SP1	33%	2.00	17.0%	11.2%	52.8%	9.7%	0.6%	0.7%	1.7%	3.8%	2.4%	0.2%
		PM-SP2	21%	1.35	24.4%	0.4%	52.8%	3.0%	4.6%	5.5%	2.4%	3.7%	3.2%	0.1%
		PM-SP3	22%	1.25	50.2%	4.2%	35.6%	1.8%	1.0%	0.6%	1.8%	1.2%	1.8%	1.7%
		PM-SP4	24%	0.86	26.3%	0.0%	31.4%	0.5%	0.4%	1.2%	1.2%	0.3%	38.4%	0.4%

					Étage PM _{0.1-1} μm								
					Composition massique (%)								
Site	N	Cluster	%	d _{éq} (μm)	C	N	O	Al	Si	S	Ca	Fe	Zn
SP matin	550	AM-SP1	38%	0.31	49.3%	0.1%	43.0%	0.7%	0.2%	0.8%	0.2%	5.6%	0.0%
		AM-SP2	62%	0.18	62.8%	0.9%	35.2%	0.0%	0.0%	0.8%	0.0%	0.2%	0.0%
SP midi	550	PM-SP1	6%	0.40	37.3%	0.6%	37.6%	0.7%	4.1%	0.8%	0.5%	15.1%	3.3%
		PM-SP2	94%	0.14	78.9%	0.7%	18.0%	0.0%	0.1%	1.9%	0.0%	0.2%	0.0%

Tableau 22 : Comparaison de la classification des particules collectées en station aval du site SP, pour les fraction PM₁₋₁₀ μm et PM_{0.1-1} μm , le matin (AM) et l'après-midi (PM). Seuls les éléments ayant un pourcentage massique supérieure à 1% dans au moins une des classes sont présentés ici.

					Étage PM1.0-10 µm									
					Composition massique (%)									
Site	N	Cluster	%	d _{ég} (µm)	C	N	O	Na	Al	Si	S	Ca	Fe	Zn
SQ-AM	703	AM-SQ1	21%	3.11	23.0%	11.0%	49.1%	7.7%	0.1%	0.5%	1.9%	4.1%	2.4%	0.1%
		AM-SQ2	12%	2.07	25.4%	0.1%	52.3%	1.5%	2.0%	6.3%	2.3%	6.1%	3.7%	0.3%
		AM-SQ3	12%	1.50	20.2%	0.1%	30.1%	0.9%	0.2%	1.3%	1.3%	0.4%	45.4%	0.1%
		AM-SQ4	55%	1.35	53.0%	0.7%	37.3%	2.9%	0.1%	0.2%	2.2%	0.4%	2.7%	1.5%
SQ-PM	1107	PM-SQ1	10%	3.17	18.7%	5.8%	48.1%	4.8%	1.3%	3.6%	1.5%	4.5%	11.7%	0.1%
		PM-SQ2	22%	1.25	31.5%	0.2%	38.0%	1.0%	0.2%	0.9%	1.4%	0.8%	25.6%	0.5%
		PM-SQ3	68%	0.72	73.6%	0.1%	24.8%	0.2%	0.0%	0.1%	0.6%	0.2%	0.3%	0.1%

					Étage PM0.1-1.0 µm								
					Composition massique (%)								
Site	N	Cluster	%	d _{ég} (µm)	C	N	O	Al	Si	S	Ca	Fe	
SQ-AM	833	AM-SQ1	13%	0.25	51.0%		44.1%		0.4%	0.6%	0.2%	3.6%	
		AM-SQ2	87%	0.12	65.8%		33.6%		0.0%	0.5%	0.0%	0.1%	
SQ-PM	200	PM-SQ1	25%	0.47	23.4%	0.0%	32.4%	0.2%	2.1%	0.3%	0.5%	41.1%	
		PM-SQ2	75%	0.20	81.5%	1.1%	16.8%	0.0%	0.0%	0.4%	0.0%	0.2%	

Tableau 23 : Comparaison de la classification des particules collectées en station aval du site SQ, pour les fraction PM1-10µm et PM0.1-1µm, le matin (AM) et après-midi (PM). Seuls les éléments ayant un pourcentage massique supérieure à 1% dans une des classes sont présentés ici.

					Étage PM1-10 µm										
					Composition massique (%)										
Site	N	Cluster	%	d _{ég} (µm)	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Zn
R-AM	853	AM-R1	25%	1.78	36.7%	0.3%	45.8%	0.2%	0.4%	0.5%	1.1%	1.0%	13.5%	0.6%	0.0%
		AM-R2	58%	2.09	25.2%	0.1%	49.8%	0.7%	0.9%	3.6%	9.5%	0.6%	4.8%	4.8%	0.1%
		AM-R3	17%	2.06	35.4%	6.7%	42.3%	3.2%	0.6%	0.6%	3.0%	1.4%	4.3%	0.7%	1.9%
R-PM	715	PM-R1	27%	1.37	24.8%	4.9%	49.5%	4.1%	0.7%	1.7%	3.4%	1.1%	6.8%	2.9%	0.1%
		PM-R2	64%	0.89	35.2%	0.3%	34.9%	0.8%	0.4%	0.8%	2.3%	0.7%	2.1%	22.3%	0.4%
		PM-R3	9%	0.85	77.8%	1.4%	18.3%	0.1%	0.0%	0.0%	0.2%	1.5%	0.2%	0.5%	0.0%

					Étage PM0.1-1 µm										
					Composition massique (%)										
Site	N	Cluster	%	d _{ég} (µm)	C	N	O	Na	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Zn
R-AM	745	AM-R1	33%	0.19	41.9%	0.3%	41.0%		0.8%	5.6%	1.0%	0.9%	2.1%	6.4%	
		AM-R2	67%	0.13	76.6%	1.3%	19.6%		0.0%	0.3%	1.5%	0.7%	0.0%	0.0%	
R-PM	303	PM-R1	12%	0.30	42.8%	0.0%	35.8%	1.2%	0.5%	3.2%	1.5%	3.8%	1.1%	9.5%	0.6%
		PM-R2	88%	0.20	77.3%	2.1%	17.0%	0.3%	0.0%	0.8%	1.7%	0.8%	0.0%	0.0%	0.1%

Tableau 24 : Comparaison de la classification des particules collectées en station aval du trois site R, pour les fraction PM1-10µm et PM0.1-1µm, le matin (AM) et l'après-midi (PM). Seuls les éléments ayant un pourcentage massique supérieure à 1% dans au moins une des classes sont présentés ici.

Les résultats de la classification des particules prélevées dans les stations « aval » des trois sites, pour les deux fractions PM1-10 μm et PM0.1-1 μm , sont présentés dans le Tableau 22, le Tableau 23 et le Tableau 24 pour les sites SP, SQ et R respectivement. Les diamètres équivalents moyens (d_{eq}) des particules analysées sont en cohérence avec les modes des distributions granulométriques mesurés *in situ* : deux modes submicroniques ayant un diamètre compris entre 0.1-0.5 μm et entre 0.5-1 μm et un mode grossier ayant un diamètre compris entre 1-4 μm . On remarque, en premier lieu, que les teneurs en métaux dans les particules présentes dans les stations « aval » sont plus élevées que celles des stations « amont » (Tableau 20 et Tableau 21). Ceci est en cohérence avec l'étude de Oakes et al., (2016) qui ont trouvé, que la concentration en métaux de PM10-2.5, en particulier celles provenant des freins et de l'usure des pneus, est plus élevée dans le site du trafic routier (en aval). En deuxième lieu, malgré les caractéristiques différentes des sites SP, SQ et R, on trouve des clusters ayant une composition chimique comparable pour une même fraction. Dans la plupart des cas, la composition chimique des clusters du matin et de l'après-midi sont semblables, mais ces catégories de particules contribuent avec des proportions variables.

Pour la fraction PM1-10 μm , on distingue 4 catégories :

- Des particules riches en fer, dont la contribution relative augmente de 10 points durant l'après-midi pour les sites SP et SQ (Clusters AM-SP4, PM-SP4, AM-SQ3 et PM-SQ2). Par contre, sur le site R, cette catégorie de particules est absente le matin, et on la retrouve l'après-midi (Cluster R2, 64%) avec une forte proportion.

- Des particules riches en carbone, dont la proportion est plus élevée sur le site de SQ, notamment en après-midi (PM-SQ3, 68%). Dans la station amont, cette catégorie représente seulement 23% des particules. De plus, on note la présence du soufre et du zinc dans ces particules, notamment durant les matinée (AM-SP3, AM-SQ4 et AM-R3). Ainsi, ces particules carbonées proviennent des émissions du trafic routier local, et la présence de soufre et de zinc suggère notamment des particules issues de l'usure des pneus. Le zinc est généralement connu comme un bon traceur de ces particules (Councell et al., 2004; Klöckner et al., 2019). Néanmoins, ces particules carbonées peuvent également être agglomérées avec des suies plus ou moins âgées issues des émissions à l'échappement, provenant notamment de la combustion dans les véhicules diesels en raison de la présence de soufre (Cahill et al., 2016).

- Des particules contiennent de l'azote avec en moindre mesure Na et Ca et ont une teneur relativement faible en carbone. On note que la proportion de ces particules augmente au cours

de la journée (PM-SP1 (33%), et PM-R1 (27%)). Ce sont probablement des aérosols secondaires âgés en mélange, incluant des nitrates d'ammonium NH_4NO_3 formés par dégradation des oxydes d'azotes (NO_x) des émissions véhiculaires et dans une moindre mesure des nitrates de sodium NaNO_3 (dus à la réaction des NO_x avec NaCl ; (Ottley and Harrison, 1992)) ou du nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (dus à la réaction des NO_x avec CaCO_3 ; (Goodman et al., 2000)), NaCl et CaCO_3 pouvant être présents dans le fond régional (Amato et al., 2016). En effet, la concentration atmosphérique en nitrates peut être particulièrement accrue au voisinage des autoroutes où la circulation routière est importante (Ramade, 2009). Ce cluster peut donc être un bon indicateur d'une influence des émissions véhiculaire à l'échappement (Tian et al., 2016).

- Des particules agglomérées contenant Al, Si, S, Ca avec une faible teneur en carbone et en fer. Ces particules étaient majoritairement présentées sur les sites de roulage SP et R, notamment en période de matinée (AM-SP2, 46% et AM-R2, 58%). Ceci suggère qu'elles sont probablement issues des poussières terrigènes remise en suspension ou encore des particules émises par l'usure des pneus, fraîchement émises ou remises en suspension par les véhicules routiers après dépôt sur la chaussée.

Pour la fraction $\text{PM}_{0.1-1}$ μm , les particules peuvent être divisées en deux catégories :

- Des particules riches en carbone (wt% C>60), ayant un diamètre moyen compris entre 0.1-0.2 μm . Plus de 60% des particules submicroniques analysées appartiennent à cette catégorie de particules. Cette catégorie des particules riches en carbone a été également observée dans les stations amont (Tableau 21), bien qu'ayant une composition chimique légèrement différente pour ce qui concerne les éléments mineurs. En effet, une faible teneur en soufre est associée à ces particules en amont (Tableau 21 ; SP2, SQ2 et R2), tandis que pour les stations « aval » plus impactées par les émissions locales du trafic routier, on remarque la présence en faible proportion de N et de S (AM-SP2, PM-SP2, PM-SQ2, AM-R2 et PM-R2).

- Des particules qui ont une teneur en carbone moins élevée et contiennent du fer, et en moindre mesure Si, Ca, ayant un diamètre plus large, compris entre 0.2-0.5 μm . Ces particules peuvent être formées par condensation et coagulation des particules du mode de nucléation.

IV.3. Conclusions

L'analyse de la fraction hydrosoluble des aérosols montre un impact des émissions à l'échappement issues du trafic routier local sur la composition de la matière particulaire en bordure de route, notamment par la présence de nitrate d'ammonium associé à la fraction submicronique. Pour autant, est-il possible d'identifier en bordure de route des particules issues des émissions hors échappement malgré une contribution limitée à la matière particulaire atmosphérique ? Concernant les émissions liées aux freins, tandis que les disques sont constitués essentiellement de fer, les plaquettes ont des compositions beaucoup plus variables et hétérogène à l'échelle microscopique ce qui engendrera l'émission de particules de composition variable. Les expérimentations réalisées en laboratoire à ce sujet (voir résultats du chapitre 3) montrent en effet que la matière particulaire émise par les freins est composée d'une part de particules submicroniques ($d=200$ nm) pour moitié carbonées et pour autre moitié riche en Fe (contenant également Ca, Al et Si), et d'autre part de particules plus grossières ($d=2-4\mu\text{m}$) quasiment toutes riches en fer et pouvant également contenir d'autres éléments en faible concentration tel que Al, Si ou Cu selon le type de plaquettes de frein utilisées. Par ailleurs, les expérimentations menées sur piste ou sur route à partir d'un véhicule instrumenté (chapitre 4) ont confirmé cette composition des particules émises par les freins, et ont montré que la matière particulaire émise au contact pneu-chaussée est en grande partie composée de particules supermicroniques composées d'aluminosilicates enrichis en fer. Ainsi, dans la mesure où les émissions à l'échappement sont très riches en carbone, les particules carbonées ne peuvent pas être considérées comme traceur des émissions hors échappement et c'est pourquoi nous nous sommes focalisés sur les particules riches en fer qui ne sont pas émises à l'échappement et qui ne présentent pas de sources industrielles locales sur nos sites d'étude. Ces particules peuvent être considérées comme de bon traceurs des émissions hors échappement (Sanderson et al., 2016), et notamment des émissions des freins (Dall'Osto et al., 2013). Ces particules (ayant un %atomique en Fe >0.01) ont ainsi été extraites des jeux de données et traitées séparément. La Figure 63 représente les proportions relatives de ces particules contenant du fer dans les fractions $10-1\ \mu\text{m}$ et $1-0.1\ \mu\text{m}$.

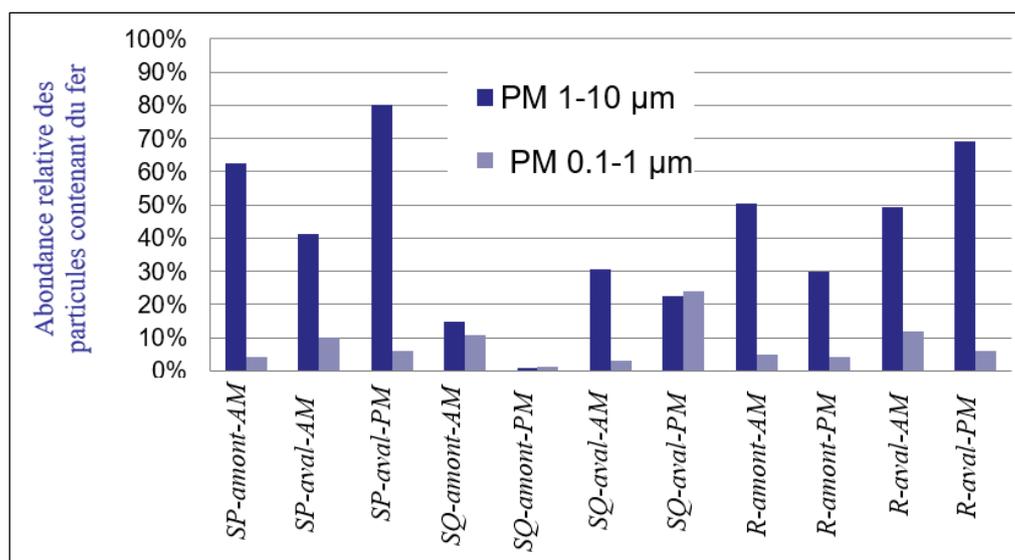


Figure 63 : Proportion relative des particules contenant du fer parmi les particules collectées en bord de route selon la fraction granulométrique considérée.

En moyenne, 8% des particules de la fraction 0,1-1µm et 41% des particules de la fraction 1-10µm contiennent du fer. Dans la mesure où il n'y a pas de source industrielle locale de fer sur nos sites d'étude, ces particules sont soit des particules d'aluminosilicates terrigènes, soit des particules issues des émissions hors échappement, notamment des freins pour les plus riches en fer d'entre elles. En effet, les particules d'aluminosilicates terrigènes contiennent un maximum de 6% atomique de fer (Deboudt et al., 2012). Au-delà de cette teneur, on peut considérer que le fer est présent sous la forme d'oxydes de fer. Les proportions des particules riches en fer ont été trouvées plus importantes dans les stations « aval », les plus impactées par les émissions locales du trafic routier, que dans les stations « amont ». Nos résultats sont en cohérence avec des études antérieures menées au bord de route: Harrison et al., (2003) ont constaté que la concentration en fer dans les grosses particules était beaucoup plus importante sur les sites du trafic routier que dans les zones urbaines de fond et cet élément a ainsi été considéré comme une indication de la contribution des émissions véhiculaires. Cette contribution a été surtout associée à l'usure des freins, comme une source majeure des émissions de particules riches en fer au bord de route, étant donné que la proportion du fer dans les particules d'usure des freins est importante, et elle peut atteindre 75% selon (Gietl et al., 2010).

Dans ce contexte, on s'est intéressé aux particules de la fraction PM10-1 contenant du fer (représentant 41% des particules analysées dans cette fraction granulométrique), dans les trois sites étudiés, pour mieux comprendre leur composition chimique interne et identifier les autres éléments associés au fer. Les résultats de la classification de ces particules sont présentés dans le Tableau 25 et Figure 64 ci-dessous.

Site	SP	SQ	R
Cluster 1	31,6%	22,9%	24,0%
Cluster 2	53,9%	58,3%	70,6%
Cluster 3	14,5%	18,8%	10,95%

Tableau 25 : Abondance relative des particules PM1-10 µm contenant du fer, collectées sur les stations "aval" des sites SP, SQ et R.

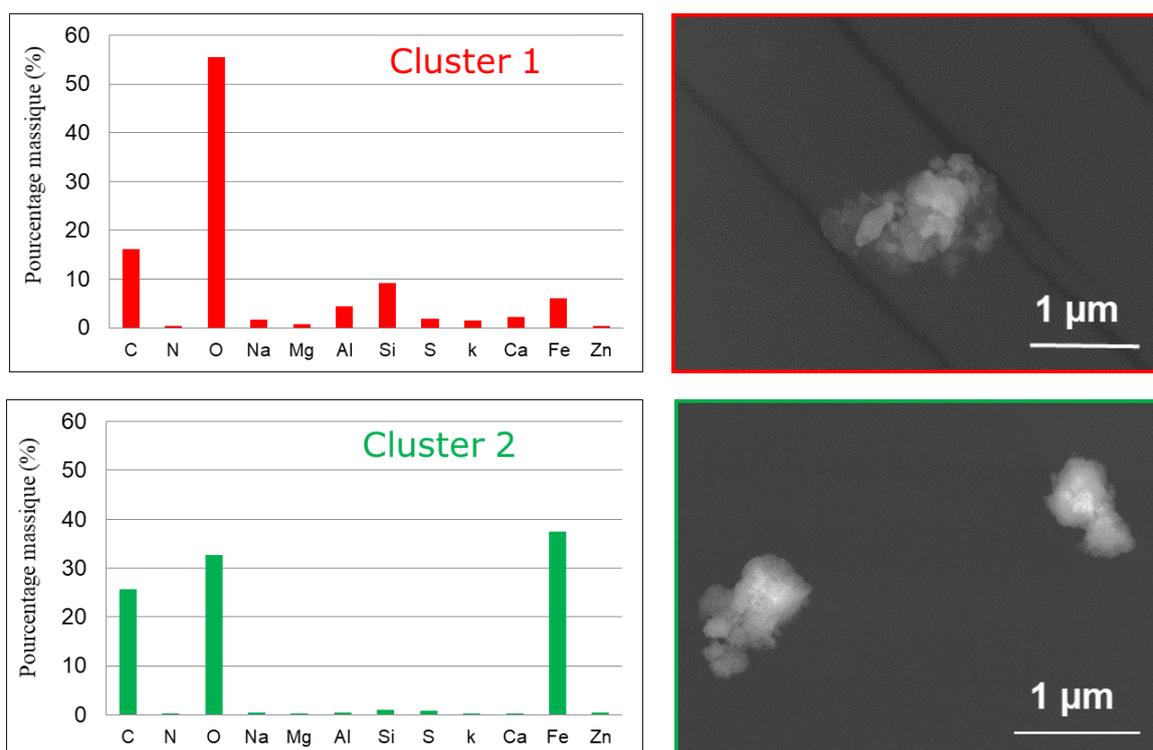


Figure 64 : Composition élémentaire (% atomique) des particules de PM10-1µm contenant du fer et classées parmi les clusters 1 et 2 et images typiques correspondantes

L'étude des particules contenant du fer montre qu'elles ont une composition chimique comparable sur les trois sites étudiés. De manière générale, ces particules se classent parmi 2 compositions typiques (Figure 64):

- Soit le fer est l'élément dominant en masse, avec une teneur moyenne wt. %Fe > 30 (cluster 2 représentant 54-71% des particules de PM10-1µm contenant du fer). Ces particules sont de formes anguleuses et souvent composées d'agrégats. Etant comparable aux particules d'usure des freins et pneus trouvées lors de nos expérimentations au laboratoire et sur piste (Beji et al., 2020), ce cluster peut être dû aux émissions hors échappement au bord de route.

Chapitre 5 : Les particules atmosphériques en bord de route

- Soit le fer est en teneur modérée (wt. %Fe <10), et est associé à des éléments minéraux ; contenant Al, Si, Na, K, Mg, Ca et en moindre mesure S et Zn (cluster 1, avec une abondance relative de 23-32%). Ces particules ont une forme agglomérée, parfois allongée contenant des incrustations minérales. Ce cluster est comparable à celui trouvé avec les particules du contact pneu-chaussée sur piste (chapitre 4, papier 2), intégrant alors une contribution importante des émissions hors échappement. Ces particules sont probablement liées à l'abrasion de la surface de la route et de la remise en suspension des poussières, déposées sur les chaussées, par le passage des véhicules.

- 11-19% des particules contenant du fer contiennent également d'autres éléments (N, Na, Mg, Al, Si, S, K, Ca) en proportions très variables (cluster 3). Cette catégorie représente un mélange de particules diverses ne pouvant pas être associées à une seule source.

La détection en bordure de route de particules riches en fer issues des émissions hors échappement devient incontestable si l'on s'intéresse aux éléments concomitants, traceurs de ces émissions. Les résultats statistiques présentés jusqu'à présent dans ce travail ont été obtenus en utilisant une acquisition spectrale automatique, alors qu'une acquisition manuelle des spectres, avec un temps d'acquisition plus important et un meilleur rapport signal/bruit, nous a permis d'étudier quelques exemples de particules présentes (Figure 65), en cherchant d'autres traceurs des particules hors échappement hormis le fer. Ainsi, parmi les particules riches en fer présentes en bord de route, on distingue des particules l'aluminosilicates probablement issues de la remise en suspension de particules terrigènes ou provenant de l'usure de la chaussée (Figure 65, B), mais aussi des particules d'oxyde de fer contenant des éléments tels que le baryum ou l'étain dans l'exemple présenté ici, ce qui permet de les attribuer sans ambiguïté aux émissions de freins (Figure 65, A). On peut remarquer que les particules 93 et 94 (Figure 65, A) sont très similaires pour ce qui est de leur taille, morphologie et composition chimique, hormis l'absence de baryum et d'étain dans l'une d'entre elles. Elles sont donc très probablement toutes les deux issues des émissions de freins, et l'hétérogénéité de composition élémentaire des plaquettes de frein, comme montrée dans le chapitre 3, explique ces différences.

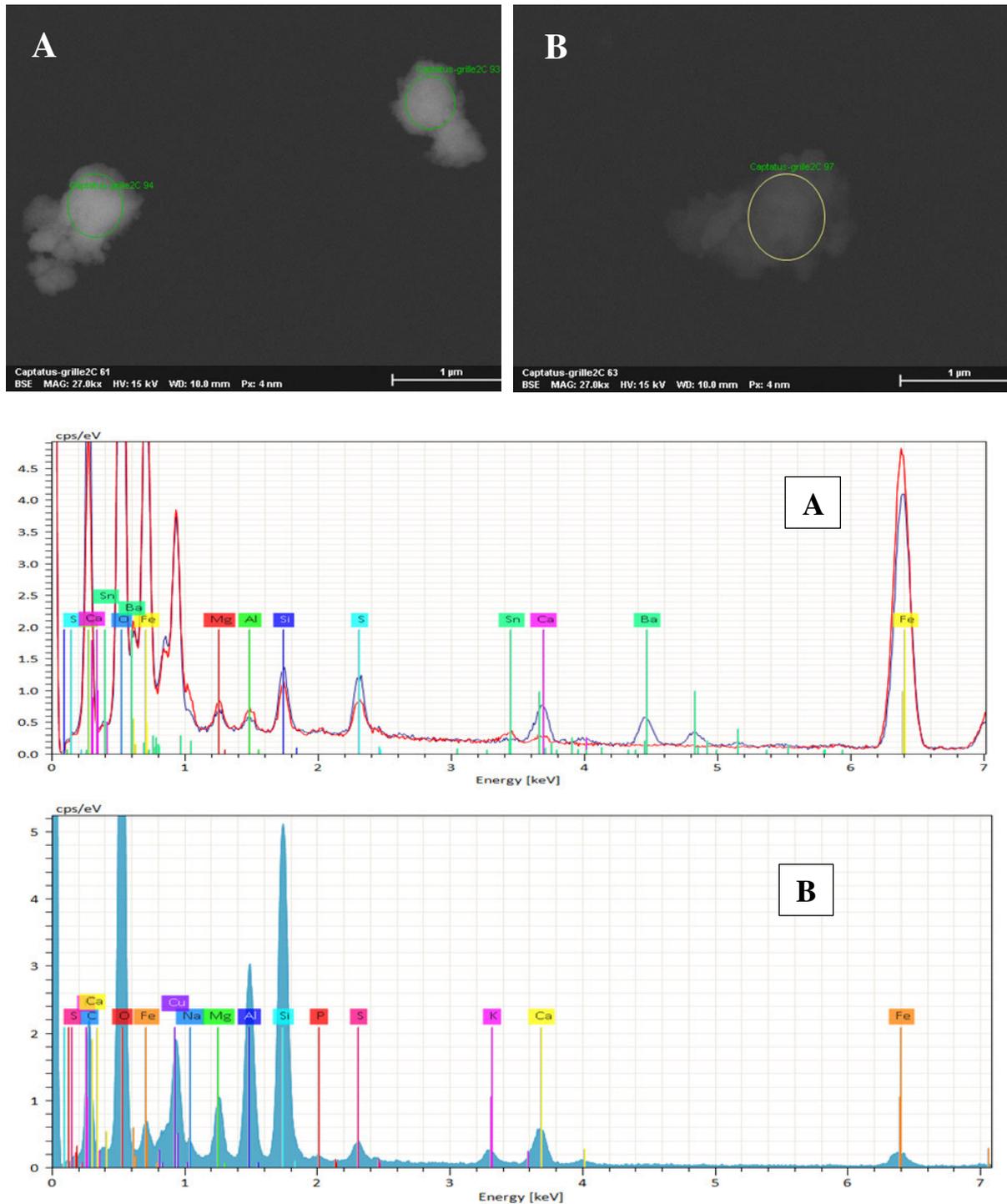


Figure 65: imageries et spectres EDX associés de particules collectées (sur grille TEM en Ni) en station sud du site de Saint Priest, sur la fraction granulométrique PM1-10μm.

En conclusion, malgré une contribution faible des émissions hors échappement aux concentrations massiques en PM2.5 et PM1 en bordure de route, on y identifie sans ambiguïté des particules riches en fer issues de ces émissions, notamment par analogie avec les caractéristiques physico-chimiques des particules générées en laboratoire et observées sur route ou sur piste à partir d'un véhicule instrumenté. Ces particules de fer dans l'atmosphère ont été

associées à plusieurs maladies : Bilenko et al., (2015) ont montré qu'elles contribuent à une forte pression artérielle d'enfants de 12 ans, ce qui est un indicateur de maladie cardiovasculaire prévisible à l'âge adulte. Wolf et al., (2015) ont trouvé un lien entre l'exposition à long terme à ces particules de fer et les troubles coronariens. Aussi, les particules fines de magnétite (Fe_3O_4) peuvent accéder au cerveau directement par les nerfs olfactifs (Maher, 2019). En effet, compte tenu de leur toxicité, de leur abondance dans l'air en bordure de route et de leurs dimensions nanométriques, les nanoparticules de magnétite issues du trafic peuvent constituer un neurotoxique chronique, et donc un facteur de risque environnemental de la maladie d'Alzheimer, pour un grand nombre de personnes dans le monde (Maher, 2019; Plascencia-Villa et al., 2016).

En perspective, il sera intéressant d'étudier plus en détail ces particules afin de rendre compte d'une éventuelle évolution des caractéristiques physico-chimiques entre des particules fraîchement émises (collectées en bordure de route) et de particules ayant une durée de vie plus importante, retrouvées par exemple dans le bruit de fond urbain. Ceci est l'objet de la seconde campagne d'échantillonnage qui a été menée sur Lyon et qui étudiera de manière complémentaire les métaux traces associés aux PM.

Conclusions générales et perspectives

Cette thèse a pour objectif d'apporter des réponses aux multiples interrogations portant sur les mécanismes de production, les caractéristiques physico-chimiques et la dynamique d'émission des PHE. L'influence des paramètres de conduite (tels que la vitesse, la température des freins, les accélérations et les freinages) et des caractéristiques du revêtement routier (tels que la texture et le degré de contamination) sur ces propriétés a été également étudiée.

L'état de l'art, effectué au chapitre 1 du manuscrit, a mis en évidence la multiplicité des sources de PHE ainsi que la complexité des mécanismes d'émission. Nous constatons aussi par ailleurs l'absence de méthodologie normalisée dédiée à la mesure, au suivi ou à la collecte de ces particules. De plus, le manque de réglementation à l'échelle (supra)nationale ou de technologies fiables/répandues de réduction des émissions est un problème majeur vis-à-vis de leur contribution croissante. Ceci est d'autant plus le cas que la composition des organes émetteurs (plaquettes de freins, pneus, revêtements de la chaussée) rassemble des substances dont les effets délétères sur la santé et l'environnement sont unanimement admis. Un des objectifs de la thèse est donc aussi de proposer quelques stratégies de diminution des émissions selon le mode de conduite adopté.

Pour répondre aux objectifs fixés, de nombreuses expérimentations ont été réalisées dont i) des expérimentations menées sur un banc à rouleau au laboratoire, pour étudier les particules d'usure des freins, ii) des mesures embarquées sur piste d'essais et en route, pour étudier les particules de contact peu-chaussée, et iii) des campagnes de mesures en bord de route, afin d'identifier les PHE parmi l'ensemble des particules atmosphériques. Le développement et la mise en œuvre de ces expérimentations sont détaillés dans le chapitre 2, qui décrit également l'instrumentation utilisée et les méthodes de traitement des données. Les résultats obtenus sont cohérents avec les données de la littérature, ce qui permet de valider les méthodologies qui ont été utilisées, à notre connaissance, pour la première fois dans la caractérisation des PHE.

Les résultats du chapitre 3, montrent que les particules d'usure des freins ($\text{PHE}_{\text{frein}}$ ou BWP) ont une distribution granulométrique bimodale en nombre et en masse, justifiant qu'elles se trouvent non seulement dans la fraction grossière mais également fine et ultrafine. Cette granulométrie dépend fortement de la température des freins, et par conséquent de la fréquence et de la force des freinages. Les émissions de nanoparticules, ayant un mode centré à 11 nm, deviennent prépondérantes lorsque la température des freins atteint une valeur critique comprise

Conclusions générales et perspectives

entre 250 et 350°C, selon le cycle de conduite considéré. Cette température est responsable du processus de volatilisation et évaporation des matériaux constitutifs des plaquettes de freins. L'analyse chimique des émissions montre que seuls 17% de particules (essentiellement les plus grossières) sont dus à l'abrasion du disque de frein. La majorité des particules d'usure proviendraient des plaquettes. Environ 70% de ces particules, à la forme angulaire/pailletée ou agglomérée, sont composés d'un mélange complexe de carbone, d'oxygène et de fer, le cuivre, l'aluminium et le silicium étant également contenus dans une moindre mesure. Le reste est principalement de particules riches en carbone avec une forme sphérique. La concentration de particules diminue en s'éloignant du point d'émission sans pour autant changer significativement de granulométrie ou de composition chimique. Toutefois, leur présence demeure détectable à plusieurs mètres de ce dernier.

Les expérimentations au laboratoire ne peuvent qu'imparfaitement reproduire la complexité des contraintes réelles exercées à l'interface entre le pneu et la chaussée. Pour cela, nous avons choisi d'étudier les particules issues du contact pneu-chaussée (PHE_{pneu} ou TRCP) au moyen d'une approche mixte couplant des mesures embarquées sur une piste d'essais (situation semi-contrôlée) et sur route (situation réelle). Les résultats obtenus sont discutés au chapitre 4 du manuscrit. Ils montrent qu'en dépit d'un écart significatif de l'intensité des émissions, les données obtenues sur route et sur piste d'essais demeurent relativement cohérentes. Ceci suggère que malgré certaines limitations, l'utilisation de pistes d'essais peut s'avérer fructueuse pour analyser les processus d'émission identifiés sur route. De plus, ces émissions sont dépendantes non seulement de la vitesse du véhicule, des accélérations et décélérations, mais également du degré de contamination de la chaussée et de sa micro/macro-texture. L'analyse chimique des TRCP indique par ailleurs que les particules d'usure des pneus ont souvent une forme en écaille. Elles sont riches en carbone et silicium et plus occasionnellement en fragments métalliques, provenant du mélange de remplissage. Comparativement, les particules d'usure de la route sont généralement plus allongées et présentent une forte teneur en minéraux. Les TRCP de taille micrométrique, sont davantage constituées de poussière de route remise en suspension, notamment lorsque le degré de contamination de la chaussée est élevé. Il s'agit d'un mélange de poussières extérieures à la route déposées préalablement sur la chaussée et de particules d'âge variable provenant de l'usure des freins, des pneus et/ou du revêtement.

Les résultats relatifs aux campagnes de mesures en bord de route sont présentés au chapitre 5. À partir des connaissances acquises aux chapitres précédents, les mesures ont permis d'identifier des PHE dans l'atmosphère proche de la route. Les résultats ont également montré

Conclusions générales et perspectives

que les caractéristiques locales des particules dépendent de plusieurs facteurs notamment le trafic routier, les conditions météorologiques, le fond régional ainsi que les processus physico-chimiques locaux. La composition chimique des particules en bord de route montre clairement la contribution importante des émissions véhiculaires. Nous avons ainsi constaté que la teneur en fer dans les grosses particules était beaucoup plus importante sur les sites les plus soumis aux émissions du trafic routier. L'hypothèse selon laquelle cet élément (Fe), en tant qu'élément majeur à l'échelle de la particule, donne une indication fiable de la contribution des émissions hors échappement en bord de route a donc été avancée.

Pour conclure, les expérimentations menées dans ces différents environnements (laboratoire, piste, route) en utilisant les mêmes instruments, le même protocole d'échantillonnage et la même méthodologie de traitement des données, est une des plus-values de ce travail de thèse, qui a permis d'obtenir des résultats complémentaires et/ou comparables sur les PHE. Finalement, les résultats recueillis nous permettent de formuler un certain nombre de recommandations destinées à réduire les émissions hors échappement et à améliorer la mobilité durable (Beji et al., 2020). Ainsi, une réduction de la vitesse à moins de 70 km/h pour les grands axes autoroutiers qui traversent le domaine périurbain ainsi qu'une décongestion des centres-villes pourraient diminuer les émissions à/hors échappement (incluant la re-suspension, l'abrasion des pneus, de la chaussée comme des freins). De plus, des évolutions technologiques permettant de limiter l'augmentation de la température des freins, lors des freinages forts ou répétés, pourraient également diminuer les émissions d'usure des freins. À cela pourrait s'ajouter un nettoyage régulier de la chaussée ainsi que l'utilisation de matériaux plus résistants à l'abrasion, qui peuvent contribuer à diminuer les particules issues du contact pneu-chaussée. Finalement, l'optimisation de la texture des chaussées comme la géométrie des zones en contact aux interfaces plaquette-disque et pneu-chaussée contribuerait à limiter la génération de particules ou y faciliterait leur rétention.

En perspective, il serait intéressant de décrire davantage les mécanismes tribologiques et thermodynamiques impliqués dans les émissions de PHE. Une approche mixte fondée sur des mesures locales aux interfaces et de modélisation pourrait apporter des éléments importants de compréhension sur la formation des particules et leurs modalités d'émission. A cette étude mécanistique s'ajoute le besoin d'une meilleure compréhension des transformations physico-chimiques subies par les particules à la suite de leur émission. Un tel savoir est indispensable pour 1) tracer chimiquement ces particules dans l'environnement proche comme lointain et 2) évaluer les effets des émissions sur les écosystèmes. En effet, l'(éco)toxicité ainsi que les

Conclusions générales et perspectives

teneurs en éléments traces des TRCP, prises de manière isolées ou combinées aux émissions à l'échappement, demeurent largement méconnues. A cela s'ajoute le fait que les PHE rassemblent des particules plus ou moins recyclées (i.e. déposées puis réémises un nombre variable de fois), dont la réactivité et le devenir restent mal compris en champ proche comme au sein du fond de pollution urbain. Ce point précis a été l'objet de la seconde campagne d'échantillonnage menée sur Lyon en Aout 2018. Le traitement des données de cette campagne devrait se poursuivre dans le cadre d'un contrat post-doctoral suivant la thèse.

D'autres pistes de recherche concernent l'influence du degré d'usure des plaquettes des freins et des pneus, de leur compositions chimiques (et donc de leur prix). Des paramètres tels que la température, la présence d'eau sur la route ou le comportement du conducteur pourraient également jouer un rôle déterminant sur les émissions de PHE. Comme on peut s'en rendre compte, le thème des émissions hors échappement est vaste et soulève des questionnements importants en matière de santé publique et d'écologie. Sauf rupture technique majeure, les problèmes soulevés dépendront surtout des futures politiques de mobilité et de préservation de l'environnement.

Références bibliographiques

- Abu-Allaban, M., Gillies, J.A., Gertler, A.W., Clayton, R., Proffitt, D., 2003. Tailpipe, resuspended road dust, and brake-wear emission factors from on-road vehicles. *Atmos. Environ.* 37, 5283–5293. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.05.005>
- Adachi, K., Tainosho, Y., 2004. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environ. Int.* 30, 1009–1017. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.04.004>
- Aleman, M., Nosko, O., Metinoz, I., Olofsson, U., 2016. A Study on Emission of Airborne Wear Particles from Car Brake Friction Pairs. *SAE Int. J. Mater. Manuf.* 9, 147–157.
- Alves, C.A., Vicente, A.M.P., Calvo, A.I., Baumgardner, D., Amato, F., Querol, X., Pio, C., Gustafsson, M., 2019. Physical and chemical properties of non-exhaust particles generated from wear between pavements and tyres. *Atmos. Environ.* 117252. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117252>
- Amaral, S.S., De Carvalho, J.A., Costa, M.A.M., Pinheiro, C., 2015. An Overview of Particulate Matter Measurement Instruments. *Atmosphere* 6, 1327–1345. <https://doi.org/10.3390/atmos6091327>
- Amato, F., 2018. Non-Exhaust Emissions: An Urban Air Quality Problem for Public Health; Impact and Mitigation Measures. Academic Press.
- Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Severi, M., Becagli, S., Gianelle, V.L., Colombi, C., Alves, C., Custódio, D., Nunes, T., Cerqueira, M., Pio, C., Eleftheriadis, K., Diapouli, E., Reche, C., Minguillón, M.C., Manousakas, M.-I., Maggos, T., Vratolis, S., Harrison, R.M., Querol, X., 2016. AIRUSE-LIFE+: a harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. *Atmospheric Chem. Phys.* 16, 3289–3309. <https://doi.org/10.5194/acp-16-3289-2016>
- Amato, F., Cassee, F.R., van der Gon, H., Gehrig, R., Gustafsson, M., Hafner, W., Harrison, R.M., Jozwicka, M., Kelly, F.J., Moreno, T., Prevot, A.S.H., Schaap, M., Sunyer, J., Querol, X., 2014. Urban air quality: The challenge of traffic non-exhaust emissions. *J. Hazard. Mater.* 275, 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.053>
- Amato, F., Pandolfi, M., Alastuey, A., Lozano, A., Gonzalez, J.C., Querol, X., 2013. Impact of traffic intensity and pavement aggregate size on road dust particles loading. *Atmos. Environ.* 77, 711–717. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.05.020>
- Amato, F., Pandolfi, M., Moreno, T., Furger, M., Pey, J., Alastuey, A., Bukowiecki, N., Prevot, A.S.H., Baltensperger, U., Querol, X., 2011. Sources and variability of inhalable road dust particles in three European cities. *Atmos. Environ.* 45, 6777–6787. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.06.003>
- André, M., 2004. The ARTEMIS European driving cycles for measuring car pollutant emissions. *Sci. Total Environ.* 334–335, 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.070>
- Andreas, E.L., Edson, J.B., Monahan, E.C., Rouault, M.P., Smith, S.D., 1995. The spray contribution to net evaporation from the sea: A review of recent progress. *BoLMe* 72, 3–52. <https://doi.org/10.1007/BF00712389>
- Arnold, F., Pirjola, L., Rönkkö, T., Reichl, U., Schlager, H., Lähde, T., Heikkilä, J., Keskinen, J., 2012. First Online Measurements of Sulfuric Acid Gas in Modern Heavy-Duty Diesel Engine Exhaust: Implications for Nanoparticle Formation. *Environ. Sci. Technol.* 46, 11227–11234. <https://doi.org/10.1021/es302432s>
- Arquès, P., 1998. LA POLLUTION DE L’AIR.. Causes, conséquences, solutions - Philippe Arquès.
- Augsburg, K., Gramstat, S., Horn, R., Sachse, H., 2011. Measures Development for Brake Dust Emissions with Computational Fluid Dynamics and Particle Imaging Velocimetry (SAE

- Technical Paper No. 2011- 01–2345). SAE International, Warrendale, PA. <https://doi.org/10.4271/2011-01-2345>
- AURAN, 2016. Rapport d'activité 2016 de l'Agence d'Urbanisme de la Région Nantaise.
- Bai, K.-J., Chuang, K.-J., Chen, C.-L., Jhan, M.-K., Hsiao, T.-C., Cheng, T.-J., Chang, L.-T., Chang, T.-Y., Chuang, H.-C., 2019. Microglial activation and inflammation caused by traffic-related particulate matter. *Chem. Biol. Interact.* 311, 108762. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2019.108762>
- Baron, P.A., Willeke, K., 2001. Aerosol measurement: principles, techniques, and applications. 2nd ed. (Book) | ETDEWEB [WWW Document]. URL <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/20556104> (accessed 11.18.19).
- Barosova, H., Chortarea, S., Peikertova, P., Clift, M.J.D., Petri-Fink, A., Kukutschova, J., Rothen-Rutishauser, B., 2018. Biological response of an in vitro human 3D lung cell model exposed to brake wear debris varies based on brake pad formulation. *Arch. Toxicol.* 92, 2339–2351. <https://doi.org/10.1007/s00204-018-2218-8>
- Beji, A., Deboudt, K., Khardi, S., Muresan, B., Flament, P., Fourmentin, M., Lumière, L., 2020. Non-exhaust particle emissions under various driving conditions: Implications for sustainable mobility. *Transp. Res. Part Transp. Environ.* 81, 102290. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2020.102290>
- Beji, A., Deboudt, K., Muresan, B., Khardi, S., in prep. SEM-EDX analysis of tire-road contact particles: morphology, composition and origins.
- Beji, A., Muresan, B., Deboudt, K., Khardi, S., subm. Determinants of rear-of-wheel and tire-road wear particle emissions by light-duty vehicles using on-road and test track experiments. *Atmospheric Pollut. Res.*
- Bi, X., Feng, Y., Wu, J., Wang, Y., Zhu, T., 2007. Source apportionment of PM10 in six cities of northern China. *Atmos. Environ.* 41, 903–912. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.09.033>
- Bilenko, N., Brunekreef, B., Beelen, R., Eeftens, M., de Hoogh, K., Hoek, G., Koppelman, G.H., Wang, M., van Rossem, L., Gehring, U., 2015. Associations between particulate matter composition and childhood blood pressure — The PIAMA study. *Environ. Int.* 84, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2015.07.010>
- Birmili, W., Allen, A.G., Bary, F., Harrison, R.M., 2006. Trace Metal Concentrations and Water Solubility in Size-Fractionated Atmospheric Particles and Influence of Road Traffic. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1144–1153. <https://doi.org/10.1021/es0486925>
- Bishop, G.A., Hottor-Raguindin, R., Stedman, D.H., McClintock, P., Theobald, E., Johnson, J.D., Lee, D.-W., Zietsman, J., Misra, C., 2015. On-road Heavy-duty Vehicle Emissions Monitoring System. *Environ. Sci. Technol.* 49, 1639–1645. <https://doi.org/10.1021/es505534e>
- Blau, P.J., 2001. Compositions, Functions, and Testing of Friction Brake Materials and Their Additives (No. ORNL/TM-2001/64). Oak Ridge National Lab., TN (US). <https://doi.org/10.2172/788356>
- Blomqvist, G., Gustafsson, M., Lundberg, T., 2013. Road surface dust load is dependent on road surface macro texture 1.
- Boscaino, G., Pratico, F.G., 2001. Classification et inventaire des indicateurs de la texture superficielle des revêtements des chaussées. *Bull. Lab. PONTS CHAUSSEES.*
- Brines, M., Dall'Osto, M., Beddows, D.C.S., Harrison, R.M., Gómez-Moreno, F., Núñez, L., Artíñano, B., Costabile, F., Gobbi, G.P., Salimi, F., Morawska, L., Sioutas, C., Querol, X., 2015. Traffic and nucleation events as main sources of ultrafine particles in high-insolation developed world cities. *Atmospheric Chem. Phys.* 15, 5929–5945. <https://doi.org/10.5194/acp-15-5929-2015>

- Brunekreef, B., Beelen, R., Hoek, G., Schouten, L., Bausch-Goldbohm, S., Fischer, P., Armstrong, B., Hughes, E., Jerrett, M., van den Brandt, P., 2009. Effects of long-term exposure to traffic-related air pollution on respiratory and cardiovascular mortality in the Netherlands: the NLCS-AIR study. *Res. Rep. Health Eff. Inst.* 5–71; discussion 73–89.
- Bucko, M.S., Magiera, T., Johanson, B., Petrovsky, E., Pesonen, L.J., 2011. Identification of magnetic particulates in road dust accumulated on roadside snow using magnetic, geochemical and micro-morphological analyses. *Environ. Pollut.* 159, 1266–1276. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.01.030>
- Bukowiecki, N., Kittelson, D.B., Watts, W.F., Burtscher, H., Weingartner, E., Baltensperger, U., 2002. Real-time characterization of ultrafine and accumulation mode particles in ambient combustion aerosols. *J. Aerosol Sci.* 33, 1139–1154. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(02\)00063-0](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(02)00063-0)
- Bukowiecki, N., Lienemann, P., Hill, M., Furger, M., Richard, A., Amato, F., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., Buchmann, B., Gehrig, R., 2010. PM10 emission factors for non-exhaust particles generated by road traffic in an urban street canyon and along a freeway in Switzerland. *Atmos. Environ.* 44, 2330–2340. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.03.039>
- Cadle, S.H., Williams, R.L., 1978. Gas and Particle Emissions from Automobile Tires in Laboratory and Field Studies. *J. Air Pollut. Control Assoc.* 28, 502–507. <https://doi.org/10.1080/00022470.1978.10470623>
- Cahill, T.A., Barnes, D.E., Lawton, J.A., Miller, R., Spada, N., Willis, R.D., Kimbrough, S., 2016. Transition metals in coarse, fine, very fine and ultra-fine particles from an interstate highway transect near Detroit. *Atmos. Environ.* 145, 158–175. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.09.023>
- Calvo, A.I., Alves, C., Castro, A., Pont, V., Vicente, A.M., Fraile, R., 2013. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmospheric Res.* 120–121, 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.09.021>
- Camatini, M., Crosta, G.F., Dolukhanyan, T., Sung, C., Giuliani, G., Corbetta, G.M., Cencetti, S., Regazzoni, C., 2001. Microcharacterization and identification of tire debris in heterogeneous laboratory and environmental specimens. *Mater. Charact.* 46, 271–283. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(00\)00098-X](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(00)00098-X)
- Cavalli, F., Facchini, M.C., Decesari, S., Mircea, M., Emblico, L., Fuzzi, S., Ceburnis, D., Yoon, Y.J., O’Dowd, C.D., Putaud, J.-P., Dell’Acqua, A., 2004. Advances in characterization of size-resolved organic matter in marine aerosol over the North Atlantic. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 109. <https://doi.org/10.1029/2004JD005137>
- Chan, D., Stachowiak, G.W., 2004. Review of automotive brake friction materials. *Automob. Eng.* 218, 14.
- Changarnier, S., Hichri, Y., Cerezo, V., Do, M.-T., Salvatore, F., Zahouani, H., 2018. Observations of dry particles behaviour at the tyre/road interface. *Tribol. Int.* 128, 291–301. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.07.023>
- Charron, A., Harrison, R.M., 2003. Primary particle formation from vehicle emissions during exhaust dilution in the roadside atmosphere. *Atmos. Environ.* 37, 4109–4119. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00510-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00510-7)
- Charron, A., Polo-Rehn, L., Besombes, J.-L., Golly, B., Buisson, C., Chanut, H., Marchand, N., Guillaud, G., Jaffrezo, J.-L., 2019. Identification and quantification of particulate tracers of exhaust and non-exhaust vehicle emissions. *Atmospheric Chem. Phys.* 19, 5187–5207. <https://doi.org/10.5194/acp-19-5187-2019>

Références bibliographiques

- Chasapidis, L., Grigoratos, T., Zygogianni, A., Tsakis, A., Konstandopoulos, A.G., 2018. Study of Brake Wear Particle Emissions of a Minivan on a Chassis Dynamometer. *Emiss. Control Sci. Technol.* 4, 271–278. <https://doi.org/10.1007/s40825-018-0105-7>
- Cheung, K.L., Polidori, A., Ntziachristos, L., Tzamkiozis, T., Samaras, Z., Cassee, F.R., Gerlofs, M., Sioutas, C., 2009. Chemical Characteristics and Oxidative Potential of Particulate Matter Emissions from Gasoline, Diesel, and Biodiesel Cars. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6334–6340. <https://doi.org/10.1021/es900819t>
- China, S., James, D.E., 2012. Influence of pavement macrotexture on PM10 emissions from paved roads: A controlled study. *Atmos. Environ.* 63, 313–326. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.09.018>
- Cho, K.H., Jang, H., Hong, Y.-S., Kim, S.J., Basch, R.H., Fash, J.W., 2008. The size effect of zircon particles on the friction characteristics of brake lining materials. *Wear* 264, 291–297. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.03.018>
- Cho, W.-S., Choi, M., Han, B.S., Cho, M., Oh, J., Park, K., Kim, S.J., Kim, S.H., Jeong, J., 2007. Inflammatory mediators induced by intratracheal instillation of ultrafine amorphous silica particles. *Toxicol. Lett.* 175, 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2007.09.008>
- CITEPA, 2018. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France.
- Councell, T.B., Duckenfield, K.U., Landa, E.R., Callender, E., 2004. Tire-Wear Particles as a Source of Zinc to the Environment. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4206–4214. <https://doi.org/10.1021/es034631f>
- Czerwinski, J., Zimmerli, Y., Mayer, A., D’Urbano, G., Zürcher, D., 2015. Emission Reduction with Diesel Particle Filter with SCR Coating (SDPF). *Emiss. Control Sci. Technol.* 1, 152–166. <https://doi.org/10.1007/s40825-015-0018-7>
- Czerwinski, J., Zimmerli, Y., Mayer, A., Heeb, N., D’Urbano, G., 2011. Diesel Emission with DPF+SCR in VERTdePN - Testing & Potentials (SAE Technical Paper No. 2011- 01–1139). SAE Technical Paper, Warrendale, PA. <https://doi.org/10.4271/2011-01-1139>
- Dahl, A., Gharibi, A., Swietlicki, E., Gudmundsson, A., Bohgard, M., Ljungman, A., Blomqvist, G., Gustafsson, M., 2006. Traffic-generated emissions of ultrafine particles from pavement–tire interface. *Atmos. Environ.* 40, 1314–1323. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.10.029>
- Dale, L., n.d. English Version Road and airfield surface characteristics - Test methods - Part 1.
- Dall’Osto, M., Beddows, D.C.S., Harrison, R.M., Onat, B., 2016. Fine Iron Aerosols Are Internally Mixed with Nitrate in the Urban European Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 50, 4212–4220. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01127>
- Dall’Osto, M., Querol, X., Amato, F., Karanasiou, A., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Chiari, M., 2013. Hourly elemental concentrations in PM_{2.5} aerosols sampled simultaneously at urban background and road site during SAPUSS – diurnal variations and PMF receptor modelling. *Atmospheric Chem. Phys.* 13, 4375–4392. <https://doi.org/10.5194/acp-13-4375-2013>
- Davis, A.P., Shokouhian, M., Ni, S., 2001. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere* 44, 997–1009. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00561-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00561-0)
- Day, A., 2014. Braking of Road Vehicles - 1st Edition.
- Deboudt, K., Gloter, A., Mussi, A., Flament, P., 2012. Red-ox speciation and mixing state of iron in individual African dust particles. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 117. <https://doi.org/10.1029/2011JD017298>
- Denier van der Gon, H.A.C., Hulskotte, J.H.J., Visschedijk, A.J.H., Schaap, M., 2007. A revised estimate of copper emissions from road transport in UNECE-Europe and its impact on

- predicted copper concentrations. *Atmos. Environ.* 41, 8697–8710. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.07.033>
- Do, M.-T., Cerezo, V., 2015. Road surface texture and skid resistance. *Surf. Topogr. Metrol. Prop.* 3, 043001. <https://doi.org/10.1088/2051-672X/3/4/043001>
- Dockery, D.W., 2009. Health Effects of Particulate Air Pollution. *Ann. Epidemiol.* 19, 257–263. <https://doi.org/10.1016/j.annepidem.2009.01.018>
- Drüschner, L., Schäfer, V., 2005. Stone mastic asphalt. German asphalt association.
- Du, Z., Zhao, D., Jing, L., Cui, G., Jin, M., Li, Y., Liu, X., Liu, Y., Du, H., Guo, C., Zhou, X., Sun, Z., 2013. Cardiovascular toxicity of different sizes amorphous silica nanoparticles in rats after intratracheal instillation. *Cardiovasc. Toxicol.* 13, 194–207. <https://doi.org/10.1007/s12012-013-9198-y>
- EEA, 2019. Air quality in Europe 2019 — European Environment Agency (Publication).
- EEA, 2016. Explaining road transport emissions - A non-technical guide.
- EEA, 2012. Road Traffic's contribution to air quality in European cities 74.
- Ehsanifar, M., Tameh, A.A., Farzadkia, M., Kalantari, R.R., Zavareh, M.S., Nikzaad, H., Jafari, A.J., 2019. Exposure to nanoscale diesel exhaust particles: Oxidative stress, neuroinflammation, anxiety and depression on adult male mice. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 168, 338–347. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.10.090>
- EMEP, EEA, 2016. EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2016 .1.A.3.b.vi-vii Road tyre and brake wear 2016 — European Environment Agency (File).
- EMPA, PSI, 2009. PM10 emission factors of abrasion particles from road traffic (ASTRA2005/007). Empa & PSI.
- Enroth, J., Saarikoski, S., Niemi, J., Kousa, A., Ježek, I., Močnik, G., Carbone, S., Kuuluvainen, H., Rönkkö, T., Hillamo, R., Pirjola, L., 2016. Chemical and physical characterization of traffic particles in four different highway environments in the Helsinki metropolitan area. *Atmos Chem Phys* 16, 5497–5512. <https://doi.org/10.5194/acp-16-5497-2016>
- Eriksson, M., Bergman, F., Jacobson, S., 2002. On the nature of tribological contact in automotive brakes. *Wear* 252, 26–36. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00849-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00849-3)
- Etyemezian, V., Kuhns, H., Gillies, J., Green, M., Pitchford, M., Watson, J., 2003. Vehicle-based road dust emission measurement: I—methods and calibration. *Atmos. Environ.* 37, 4559–4571. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00528-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00528-4)
- Fang, T., Guo, H., Zeng, L., Verma, V.A., Nenes, A., Weber, R.J., 2017. Highly Acidic Ambient Particles, Soluble Metals, and Oxidative Potential: A Link between Sulfate and Aerosol Toxicity. *Environ. Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06151>
- Fausser, P., 1999. Particulate Air Pollution with Emphasis on Traffic Generated Aerosols 152.
- Ferm, M., Sjöberg, K., 2015. Concentrations and emission factors for PM2.5 and PM10 from road traffic in Sweden. *Atmos. Environ.* 119, 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.037>
- Flintsch, G.W., de Leon, E., McGhee, K.K., Al-Qadi, I.L., 2003. Pavement surface macrotexture measurement and applications. *Transp. Res. Rec.*
- Foitzik, M.-J., Unrau, H.-J., Gauterin, F., Dörnhöfer, J., Koch, T., 2018. Investigation of ultra fine particulate matter emission of rubber tires. *Wear* 394–395, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.09.023>
- Fontaras, G., Zacharof, N.-G., Ciuffo, B., 2017. Fuel consumption and CO2 emissions from passenger cars in Europe – Laboratory versus real-world emissions. *Prog. Energy Combust. Sci.* 60, 97–131. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.12.004>
- Formenti, P., Schütz, L., Balkanski, Y., Desboeufs, K., Ebert, M., Kandler, K., Petzold, A., Scheuvs, D., Weinbruch, S., Zhang, D., 2011. Recent progress in understanding physical and chemical properties of African and Asian mineral dust. *Atmospheric Chem. Phys.* 11, 8231–8256. <https://doi.org/10.5194/acp-11-8231-2011>

- Fülöp I. A., Bogárdi I., Gulyás A., Csicsely-Tarpay M., 2000. Use of Friction and Texture in Pavement Performance Modeling. *J. Transp. Eng.* 126, 243–248. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-947X\(2000\)126:3\(243\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-947X(2000)126:3(243))
- Gallus, J., Kirchner, U., Vogt, R., Börensen, C., Benter, T., 2016. On-road particle number measurements using a portable emission measurement system (PEMS). *Atmos. Environ.* 124, Part A, 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.012>
- Garg, B.D., Cadle, S.H., Mulawa, P.A., Groblicki, P.J., Laroo, C., Parr, G.A., 2000. Brake Wear Particulate Matter Emissions. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4463–4469. <https://doi.org/10.1021/es001108h>
- Gasser, M., Riediker, M., Mueller, L., Perrenoud, A., Blank, F., Gehr, P., Rothen-Rutishauser, B., 2009. Toxic effects of brake wear particles on epithelial lung cells in vitro. *Part. Fibre Toxicol.* 6, 30. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-6-30>
- Giechaskiel, B., Carriero, M., Bonnel, P., Schindler, W., Scheder, D., Bassoli, C., Niemela, V., 2011. Feasibility of Particulate Mass and Number Measurement with Portable Emission Measurement Systems (PEMS) for In-Use Testing (SAE Technical Paper No. 2011-24-0199). SAE Technical Paper, Warrendale, PA. <https://doi.org/10.4271/2011-24-0199>
- Giechaskiel, B., Maricq, M., Ntziachristos, L., Dardiotis, C., Wang, X., Axmann, H., Bergmann, A., Schindler, W., 2014. Review of motor vehicle particulate emissions sampling and measurement: From smoke and filter mass to particle number. *J. Aerosol Sci.* 67, 48–86. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2013.09.003>
- Gietl, J.K., Lawrence, R., Thorpe, A.J., Harrison, R.M., 2010. Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road. *Atmos. Environ.* 44, 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.10.016>
- Goodman, A.L., Underwood, G.M., Grassian, V.H., 2000. A laboratory study of the heterogeneous reaction of nitric acid on calcium carbonate particles. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 105, 29053–29064. <https://doi.org/10.1029/2000JD900396>
- Grigoratos, T., Gustafsson, M., Eriksson, O., Martini, G., 2018. Experimental investigation of tread wear and particle emission from tyres with different treadwear marking. *Atmos. Environ.* 182, 200–212. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.03.049>
- Grigoratos, T., Martini, G., 2015. Brake wear particle emissions: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 22, 2491–2504. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3696-8>
- Grigoratos, T., Martini, G., 2014. Non-exhaust traffic related emissions – Brake and tyre wear PM (JRC science and policy reports). Institute of Energy and Transport.
- Gualtieri, M., Mantecca, P., Cetta, F., Camatini, M., 2008. Organic compounds in tire particle induce reactive oxygen species and heat-shock proteins in the human alveolar cell line A549. *Environ. Int.* 34, 437–442. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2007.09.010>
- Gualtieri, M., Rigamonti, L., Galeotti, V., Camatini, M., 2005. Toxicity of tire debris extracts on human lung cell line A549. *Toxicol Vitro.*
- Gunawardana, C., Goonetilleke, A., Egodawatta, P., Dawes, L., Kokot, S., 2012. Source characterisation of road dust based on chemical and mineralogical composition. *Chemosphere* 87, 163–170. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.12.012>
- Gustafsson, M., 2018. Chapter 8 - Review of Road Wear Emissions: A Review of Road Emission Measurement Studies: Identification of Gaps and Future Needs, in: Amato, F. (Ed.), *Non-Exhaust Emissions*. Academic Press, pp. 161–181. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811770-5.00008-X>
- Gustafsson, M., Blomqvist, G., Gudmundsson, A., Dahl, A., Jonsson, P., Swietlicki, E., 2009. Factors influencing PM10 emissions from road pavement wear. *Atmos. Environ., Urban Air Quality* 43, 4699–4702. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.04.028>
- Gustafsson, M., Blomqvist, G., Gudmundsson, A., Dahl, A., Swietlicki, E., Bohgard, M., Lindbom, J., Ljungman, A., 2008. Properties and toxicological effects of particles from

- the interaction between tyres, road pavement and winter traction material. *Sci. Total Environ.* 393, 226–240. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.12.030>
- Gustafsson, M., Blomqvist, G., Järnskog, I., Lundberg, J., Janhäll, S., Elmgren, M., Johansson, C., Norman, M., Silvergren, S., 2019. Road dust load dynamics and influencing factors for six winter seasons in Stockholm, Sweden. *Atmospheric Environ. X* 2, 100014. <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2019.100014>
- Gustafsson, M., Johansson, C., 2012. Road pavements and PM10: summary of the results of research funded by the Swedish Transport Administration on how the properties of road pavements influence emissions and the properties of wear particles. *Trafikverket Publ.*
- Hagino, H., Oyama, M., Sasaki, S., 2016. Laboratory testing of airborne brake wear particle emissions using a dynamometer system under urban city driving cycles. *Atmos. Environ.* 131, 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.02.014>
- Hagino, H., Oyama, M., Sasaki, S., 2015. Airborne brake wear particle emission due to braking and accelerating. *Wear* 334–335, 44–48. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.04.012>
- Halle, L.L., Palmqvist, A., Kampmann, K., Khan, F.R., 2020a. Ecotoxicology of micronized tire rubber: Past, present and future considerations. *Sci. Total Environ.* 706, 135694. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135694>
- Halle, L.L., Palmqvist, A., Kampmann, K., Khan, F.R., 2020b. Ecotoxicology of micronized tire rubber: Past, present and future considerations. *Sci. Total Environ.* 706, 135694. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135694>
- Harrison, R.M., Jones, A.M., Gietl, J., Yin, J., Green, D.C., 2012. Estimation of the Contributions of Brake Dust, Tire Wear, and Resuspension to Nonexhaust Traffic Particles Derived from Atmospheric Measurements. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6523–6529. <https://doi.org/10.1021/es300894r>
- Harrison, R.M., Jones, A.M., Lawrence, R.G., 2003. A pragmatic mass closure model for airborne particulate matter at urban background and roadside sites. *Atmos. Environ.* 37, 4927–4933. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.08.025>
- Harrison, R.M., Rob MacKenzie, A., Xu, H., Alam, M.S., Nikolova, I., Zhong, J., Singh, A., Zeraati-Rezaei, S., Stark, C., Beddows, D.C.S., Liang, Z., Xu, R., Cai, X., 2018. Diesel exhaust nanoparticles and their behaviour in the atmosphere. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 474, 20180492. <https://doi.org/10.1098/rspa.2018.0492>
- Harrison, R.M., Yin, J., Mark, D., Stedman, J., Appleby, R.S., Booker, J., Moorcroft, S., 2001. Studies of the coarse particle (2.5-10 μ m) component in UK urban atmospheres. *Atmos. Environ.* 35, 3667–3679.
- Heft-Neal, S., Burney, J., Bendavid, E., Burke, M., 2018. Robust relationship between air quality and infant mortality in Africa. *Nature* 559, 254–258. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0263-3>
- Hejazy, M., Koohi, M.K., Bassiri Mohamad Pour, A., Najafi, D., 2018. Toxicity of manufactured copper nanoparticles - A review. *Nanomedicine Res. J.* 3, 1–9. <https://doi.org/10.22034/nmrj.2018.01.001>
- Hesterberg, T.W., Long, C.M., Lapin, C.A., Hamade, A.K., Valberg, P.A., 2010. Diesel exhaust particulate (DEP) and nanoparticle exposures: what do DEP human clinical studies tell us about potential human health hazards of nanoparticles? *Inhal. Toxicol.* 22, 679–694. <https://doi.org/10.3109/08958371003758823>
- Hichri, Y., 2018. Adhérence des chaussées contaminées par des particules (These de doctorat). Ecole centrale de Nantes.
- Hodoroaba, V.-D., Motzkus, C., Macé, T., Vaslin-Reimann, S., 2014. Performance of high-resolution SEM/EDX systems equipped with transmission mode (TSEM) for imaging and measurement of size and size distribution of spherical nanoparticles. *Microsc.*

- Microanal. Off. J. Microsc. Soc. Am. Microbeam Anal. Soc. Microsc. Soc. Can. 20, 602–612. <https://doi.org/10.1017/S1431927614000014>
- Hoek, G., Krishnan, R.M., Beelen, R., Peters, A., Ostro, B., Brunekreef, B., Kaufman, J.D., 2013. Long-term air pollution exposure and cardio- respiratory mortality: a review. *Environ. Health* 12, 43. <https://doi.org/10.1186/1476-069X-12-43>
- Holý, M., Remišová, E., 2019. Analysis of influence of bitumen composition on the properties represented by empirical and viscosity test. *Transp. Res. Procedia, TRANSCOM 2019 13th International Scientific Conference on Sustainable, Modern and Safe Transport* 40, 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.trpro.2019.07.007>
- Hosoya, M., Kawada, Y., Sato, S., Shimoda, M., 2007. The Study of NO_x and PM Reduction Using Urea Selective Catalytic Reduction System for Heavy Duty Diesel Engine (SAE Technical Paper No. 2007- 01–1576). SAE Technical Paper, Warrendale, PA. <https://doi.org/10.4271/2007-01-1576>
- Hu, B., 2005. Roles of Iron Metal Powders in Semi-Metallic Friction Material. Presented at the The 7th International Technical Exchange & Products Exhibition on Friction Materials (June 16~18, 2005, Wuhan, China), p. 13.
- Hussein, T., Johansson, C., Karlsson, H., Hansson, H.-C., 2008. Factors affecting non-tailpipe aerosol particle emissions from paved roads: On-road measurements in Stockholm, Sweden. *Atmos. Environ.* 42, 688–702. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.064>
- ICCT, T. international council on clean transportation, 2017. From laboratory to road international: A comparison of official and real-world fuel consumption and CO₂ values for passenger cars in Europe, the United States, China, and Japan | International Council on Clean Transportation.
- Iijima, A., Sato, K., Yano, K., Tago, H., Kato, M., Kimura, H., Furuta, N., 2007. Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter. *Atmos. Environ.* 41, 4908–4919. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.02.005>
- Janicijevic, N., 2015. Tyre wear during braking. *Istraz. Proj. Za Privredu* 13, 137–140. <https://doi.org/10.5937/jaes13-8700>
- Jeong, C.-H., Wang, J.M., Hilker, N., Debosz, J., Sofowote, U., Su, Y., Noble, M., Healy, R.M., Munoz, T., Dabek-Zlotorzynska, E., Celio, V., White, L., Audette, C., Herod, D., Evans, G.J., 2019. Temporal and spatial variability of traffic-related PM_{2.5} sources: Comparison of exhaust and non-exhaust emissions. *Atmos. Environ.* 198, 55–69. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.10.038>
- Karagulian, F., Belis, C.A., Dora, C.F.C., Prüss-Ustün, A.M., Bonjour, S., Adair-Rohani, H., Amann, M., 2015. Contributions to cities’ ambient particulate matter (PM): A systematic review of local source contributions at global level. *Atmos. Environ.* 120, 475–483. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.08.087>
- Kchaou, M., Sellami, A., Elleuch, R., Singh, H., 2013. Friction characteristics of a brake friction material under different braking conditions. *Mater. Des.* 1980-2015 52, 533–540. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.05.015>
- Kelly, F.J., Fussell, J.C., 2015. Air pollution and public health: emerging hazards and improved understanding of risk. *Environ. Geochem. Health* 37, 631–649. <https://doi.org/10.1007/s10653-015-9720-1>
- Keskinen, J., Rönkkö, T., 2010. Can Real-World Diesel Exhaust Particle Size Distribution be Reproduced in the Laboratory? A Critical Review *Jorma Keskinen. J. Air Waste Manag. Assoc.* 60, 1245–1255. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.60.10.1245>
- Ketzel, M., Omstedt, G., Johansson, C., Düring, I., Pohjola, M., Oetl, D., Gidhagen, L., Wåhlin, P., Lohmeyer, A., Haakana, M., Berkowicz, R., 2007. Estimation and validation of PM_{2.5}/PM₁₀ exhaust and non-exhaust emission factors for practical street pollution

- modelling. *Atmos. Environ.* 41, 9370–9385.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.005>
- Khan, F.R., Halle, L.L., Palmqvist, A., 2019. Acute and long-term toxicity of micronized car tire wear particles to *Hyalella azteca*. *Aquat. Toxicol. Amst. Neth.* 213, 105216.
<https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2019.05.018>
- Khan, R.K., Strand, M.A., 2018. Road dust and its effect on human health: a literature review. *Epidemiol. Health* 40, e2018013. <https://doi.org/10.4178/epih.e2018013>
- Khaldi, S., Nuel, A., 2017. Development of Braking Profiles generating High Rates of Non-exhaust Particle Emissions of Vehicles. *J. Earth Sci. Geotech. Eng., Special Issue: Transport and Air Pollution, Part 2* 7, 89–98.
- Kim, G., Lee, S., 2018. Characteristics of Tire Wear Particles Generated by a Tire Simulator under Various Driving Conditions. *Environ. Sci. Technol.* 52, 12153–12161.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03459>
- Kim, Y.C., Cho, M.H., Kim, S.J., Jang, H., 2008. The effect of phenolic resin, potassium titanate, and CNSL on the tribological properties of brake friction materials. *Wear* 264, 204–210. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.03.004>
- Kinsey, J.S., Mitchell, W.A., Squier, W.C., Linna, K., King, F.G., Logan, R., Dong, Y., Thompson, G.J., Clark, N.N., 2006. Evaluation of methods for the determination of diesel-generated fine particulate matter: Physical characterization results. *J. Aerosol Sci.* 37, 63–87. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2005.03.007>
- Kittelson, D.B., Watts, W.F., Johnson, J.P., Thorne, C., Higham, C., Payne, M., Goodier, S., Warrens, C., Preston, H., Zink, U., Pickles, D., Goersmann, C., Twigg, M.V., Walker, A.P., Boddy, R., 2008. Effect of Fuel and Lube Oil Sulfur on the Performance of a Diesel Exhaust Gas Continuously Regenerating Trap. *Environ. Sci. Technol.* 42, 9276–9282. <https://doi.org/10.1021/es703270j>
- Klaver, A., Formenti, P., Caquineau, S., Chevaillier, S., Ausset, P., Calzolari, G., Osborne, S., Johnson, B., Harrison, M., Dubovik, O., 2011. Physico-chemical and optical properties of Sahelian and Saharan mineral dust: in situ measurements during the GERBILS campaign. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 137, 1193–1210. <https://doi.org/10.1002/qj.889>
- Klößner, P., Reemtsma, T., Eisentraut, P., Braun, U., Ruhl, A.S., Wagner, S., 2019. Tire and road wear particles in road environment – Quantification and assessment of particle dynamics by Zn determination after density separation. *Chemosphere* 222, 714–721.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.176>
- Knight, L.J., Parker-Jurd, F.N.F., Al-Sid-Cheikh, M., Thompson, R.C., 2020. Tyre wear particles: an abundant yet widely unreported microplastic? *Environ. Sci. Pollut. Res.* 27, 18345–18354. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08187-4>
- Kreider, M., McAtee, B., Finley, B., Panko, J., 2012. Effects of subacute inhalation exposure to tire and road wear particles in rats. *Toxicol. Lett.* 211, S79–S80.
<https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2012.03.306>
- Kreider, M.L., Panko, J.M., McAtee, B.L., Sweet, L.I., Finley, B.L., 2010. Physical and chemical characterization of tire-related particles: Comparison of particles generated using different methodologies. *Sci. Total Environ.* 408, 652–659.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.10.016>
- Kreider, M.L., Unice, K.M., Panko, J.M., 2019. Human health risk assessment of Tire and Road Wear Particles (TRWP) in air. *Hum. Ecol. Risk Assess. Int. J.* 0, 1–19.
<https://doi.org/10.1080/10807039.2019.1674633>
- Kukutschová, J., Filip, P., 2018. Chapter 6 - Review of Brake Wear Emissions: A Review of Brake Emission Measurement Studies: Identification of Gaps and Future Needs, in: Amato, F. (Ed.), *Non-Exhaust Emissions*. Academic Press, pp. 123–146.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811770-5.00006-6>

- Kukutschová, J., Moravec, P., Tomášek, V., Matějka, V., Smolík, J., Schwarz, J., Seidlerová, J., Šafářová, K., Filip, P., 2011. On airborne nano/micro-sized wear particles released from low-metallic automotive brakes. *Environ. Pollut.* 159, 998–1006. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.11.036>
- Kukutschová, J., Roubíček, V., Malachová, K., Pavlíčková, Z., Holuša, R., Kubačková, J., Mička, V., MacCrimmon, D., Filip, P., 2009. Wear mechanism in automotive brake materials, wear debris and its potential environmental impact. *Wear*, 17th International Conference on Wear of Materials 267, 807–817. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.01.034>
- Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H.E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Järvinen, E., Äijälä, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto, P.P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin, R.L., Duplissy, J., Vehkamäki, H., Bäck, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurtén, T., Johnston, M.V., Smith, J.N., Ehn, M., Mentel, T.F., Lehtinen, K.E.J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M., Worsnop, D.R., 2013. Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation. *Science* 339, 943–946. <https://doi.org/10.1126/science.1227385>
- Kulmala, M., Riipinen, I., Sipilä, M., Manninen, H.E., Petäjä, T., Junninen, H., Maso, M.D., Mordas, G., Mirme, A., Vana, M., Hirsikko, A., Laakso, L., Harrison, R.M., Hanson, I., Leung, C., Lehtinen, K.E.J., Kerminen, V.-M., 2007. Toward Direct Measurement of Atmospheric Nucleation. *Science* 318, 89–92. <https://doi.org/10.1126/science.1144124>
- Kumar, P., Morawska, L., Birmili, W., Paasonen, P., Hu, M., Kulmala, M., Harrison, R.M., Norford, L., Britter, R., 2014. Ultrafine particles in cities. *Environ. Int.* 66, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.01.013>
- Kumar, P., Pirjola, L., Ketzel, M., Harrison, R.M., 2013. Nanoparticle emissions from 11 non-vehicle exhaust sources - A review. *Atmos. Environ.* 67, 252–277. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.011>
- Künzli, N., Kaiser, R., Medina, S., Studnicka, M., Chanel, O., Filliger, P., Herry, M., Horak, F., Puybonnieux-Textier, V., Quénel, P., Schneider, J., Seethaler, R., Vergnaud, J.-C., Sommer, H., 2000. Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment. *The Lancet* 356, 795–801. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(00\)02653-2](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(00)02653-2)
- Kupiainen, K.J., Tervahattu, H., Räisänen, M., Mäkelä, T., Aurela, M., Hillamo, R., 2005. Size and Composition of Airborne Particles from Pavement Wear, Tires, and Traction Sanding. *Environ. Sci. Technol.* 39, 699–706. <https://doi.org/10.1021/es035419e>
- Kwak, J., Kim, H., Lee, J., Lee, S., 2013. Characterization of non-exhaust coarse and fine particles from on-road driving and laboratory measurements. *Sci. Total Environ.* 458–460, 273–282. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.040>
- Kwak, J., Lee, Sunyoup, Lee, Seokhwan, 2014. On-road and laboratory investigations on non-exhaust ultrafine particles from the interaction between the tire and road pavement under braking conditions. *Atmos. Environ.* 97, 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.014>
- Lafon, S., Sokolik, I.N., Rajot, J.L., Caquineau, S., Gaudichet, A., 2006. Characterization of iron oxides in mineral dust aerosols: Implications for light absorption. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 111. <https://doi.org/10.1029/2005JD007016>
- Lapuerta, M., Martos, F.J., Herreros, J.M., 2007. Effect of engine operating conditions on the size of primary particles composing diesel soot agglomerates. *J. Aerosol Sci.* 38, 455–466. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2007.02.001>
- Lawrence, S., Sokhi, R., Ravindra, K., 2016. Quantification of vehicle fleet PM10 particulate matter emission factors from exhaust and non-exhaust sources using tunnel

- measurement techniques. *Environ. Pollut.* 210, 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.011>
- Lawrence, S., Sokhi, R., Ravindra, K., Mao, H.J., Prain, H.D., Bull, I.D., 2013. Source apportionment of traffic emissions of particulate matter using tunnel measurements. *Atmos. Environ.* 77, 548–557. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.03.040>
- Lee, S.Y., Kwak, J.H., Kim, H.-Y., Lee, J., 2013. Properties of roadway particles from interaction between the tire and road pavement. *Int. J. Automot. Technol.* 14, 163–173. <https://doi.org/10.1007/s12239-013-0018-y>
- Lefranc, A., Pascal, L., Larrieu, S., Blanchard, M., Wagner, V., Declercq, C., 2009. Pollution atmosphérique et maladies cardiovasculaires : éléments apportés par le programme de surveillance air et santé. *Arch. Mal. Prof. Environ.* 70, 339–345. <https://doi.org/10.1016/j.admp.2009.03.001>
- Leidenberger, U., Mühlbauer, W., Lorenz, S., Lehmann, S., Brüggemann, D., 2012. Experimental Studies on the Influence of Diesel Engine Operating Parameters on Properties of Emitted Soot Particles. *Combust. Sci. Technol.* 184, 1–15. <https://doi.org/10.1080/00102202.2011.611551>
- Lenschow, P., Abraham, H.-J., Kutzner, K., Lutz, M., Preuß, J.-D., Reichenbacher, W., 2001. Some ideas about the sources of PM10. *Atmos. Environ., Selected Papers Presented at the Venice Conference 35*, S23–S33. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00122-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00122-4)
- Leskinen, J., Joutsensaari, J., Lyyränen, J., Koivisto, J., Ruusunen, J., Järvelä, M., Tuomi, T., Hämeri, K., Auvinen, A., Jokiniemi, J., 2012. Comparison of nanoparticle measurement instruments for occupational health applications. *J. Nanoparticle Res.* 14, 718. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0718-7>
- Li, X., Dallmann, T.R., May, A.A., Stanier, C.O., Grieshop, A.P., Lipsky, E.M., Robinson, A.L., Presto, A.A., 2018. Size distribution of vehicle emitted primary particles measured in a traffic tunnel. *Atmos. Environ.* 191, 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.07.052>
- Liati, A., Schreiber, D., Lugovyy, D., Gramstat, S., Dimopoulos Eggenschwiler, P., 2019. Airborne particulate matter emissions from vehicle brakes in micro- and nano-scales: Morphology and chemistry by electron microscopy. *Atmos. Environ.* 212, 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.05.037>
- Lin, Y.-C., Tsai, C.-J., Wu, Y.-C., Zhang, R., Chi, K.-H., Huang, Y.-T., Lin, S.-H., Hsu, S.-C., 2015. Characteristics of trace metals in traffic-derived particles in Hsuehshan Tunnel, Taiwan: size distribution, potential source, and fingerprinting metal ratio. *Atmospheric Chem. Phys.* 15, 4117–4130. <https://doi.org/10.5194/acp-15-4117-2015>
- Lindenmuth, B.E., 2006. An overview of tire technology. - Free Online Library, in: *The Pneumatic Tire*, by U.S. Department OfTransportation.
- Link, M.F., Kim, J., Park, G., Lee, T., Park, T., Babar, Z.B., Sung, K., Kim, P., Kang, S., Kim, J.S., Choi, Y., Son, J., Lim, H.-J., Farmer, D.K., 2017. Elevated production of NH₄NO₃ from the photochemical processing of vehicle exhaust: Implications for air quality in the Seoul Metropolitan Region. *Atmos. Environ.* 156, 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.02.031>
- Liu, S., Hu, M., Wu, Z., Wehner, B., Wiedensohler, A., Cheng, Y., 2008. Aerosol number size distribution and new particle formation at a rural/coastal site in Pearl River Delta (PRD) of China. *Atmos. Environ., PRIDE-PRD 2004 Campaign: Program of Regional Integrated Experiments on Air Quality over Pearl River Delta of China* 42, 6275–6283. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.063>
- Liu, Y., Martinet, S., Louis, C., Pasquier, A., Tassel, P., Perret, P., 2017. Emission Characterization of In-Use Diesel and Gasoline Euro 4 to Euro 6 Passenger Cars Tested

- on Chassis Dynamometer Bench and Emission Model Assessment. *Aerosol Air Qual. Res.* 17, 2289–2299. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.02.0080>
- Lonati, G., Giugliano, M., Cernuschi, S., 2006. The role of traffic emissions from weekends' and weekdays' fine PM data in Milan. *Atmos. Environ.*, 13th International Symposium on Transport and Air Pollution (TAP-2004) 40, 5998–6011. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.12.033>
- Lough, G.C., Schauer, J.J., Park, J.-S., Shafer, M.M., DeMinter, J.T., Weinstein, J.P., 2005. Emissions of Metals Associated with Motor Vehicle Roadways. *Environ. Sci. Technol.* 39, 826–836. <https://doi.org/10.1021/es048715f>
- Louis, C., Liu, Y., Tassel, P., Perret, P., Chaumond, A., André, M., 2016. PAH, BTEX, carbonyl compound, black-carbon, NO₂ and ultrafine particle dynamometer bench emissions for Euro 4 and Euro 5 diesel and gasoline passenger cars. *Atmos. Environ.* 141, 80–95. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.06.055>
- Lowne, R.W., 1970. The effect of road surface texture on tyre wear. *Wear* 15, 57–70. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(70\)90186-9](https://doi.org/10.1016/0043-1648(70)90186-9)
- Lu, T., Cheung, C.S., Huang, Z., 2012a. Effects of engine operating conditions on the size and nanostructure of diesel particles. *J. Aerosol Sci.* 47, 27–38. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2011.12.004>
- Lu, T., Cheung, C.S., Huang, Z., 2012b. Size-Resolved Volatility, Morphology, Nanostructure, and Oxidation Characteristics of Diesel Particulate. *Energy Fuels* 26, 6168–6176. <https://doi.org/10.1021/ef3010527>
- Lu, T., Huang, Z., Cheung, C.S., Ma, J., 2012c. Size distribution of EC, OC and particle-phase PAHs emissions from a diesel engine fueled with three fuels. *Sci. Total Environ.* 438, 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.08.026>
- Lundberg, J., Blomqvist, G., Gustafsson, M., Janhäll, S., 2017. Texture influence on road dust load. Presented at the TAP - Transportation and Air Pollution.
- Lyu, M., Bao, X., Wang, Y., Matthews, R., 2020. Analysis of emissions from various driving cycles based on real driving measurements obtained in a high-altitude city. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J. Automob. Eng.* 234, 1563–1571. <https://doi.org/10.1177/0954407019898959>
- Lyu, Y., Leonardi, M., Wahlström, J., Gialanella, S., Olofsson, U., 2020. Friction, wear and airborne particle emission from Cu-free brake materials. *Tribol. Int.* 141, 105959. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.105959>
- Ma, B., Xu, H., Chen, Y., Lin, M., 2017. Evaluating the tire wear quantity and differences based on vehicle and road coupling method. *Adv. Mech. Eng.* 9, 1687814017700063. <https://doi.org/10.1177/1687814017700063>
- Madelaine, G., 1975. Formation et évolution de l'aérosol atmosphérique. Presented at the Colloque C8, *Journal de physique*.
- Maher, B.A., 2019. Airborne Magnetite- and Iron-Rich Pollution Nanoparticles: Potential Neurotoxicants and Environmental Risk Factors for Neurodegenerative Disease, Including Alzheimer's Disease. *J. Alzheimers Dis. JAD* 71, 361–375. <https://doi.org/10.3233/JAD-190204>
- Manas, D., Manas, M., Stanek, M., Pata, V., 2009. Wear of tyre treads. *J. Achiev. Mater. Mnuufacturing Eng.*
- Manoharan, S., Vijay, R., Lenin Singaravelu, D., Kchaou, M., 2019. Experimental Investigation on the Tribo-Thermal Properties of Brake Friction Materials Containing Various Forms of Graphite: A Comparative Study. *Arab. J. Sci. Eng.* 44, 1459–1473. <https://doi.org/10.1007/s13369-018-3590-7>
- Mantecca, P., Sancini, G., Moschini, E., Farina, F., Gualtieri, M., Rohr, A., Misericocchi, G., Palestini, P., Camatini, M., 2009. Lung toxicity induced by intratracheal instillation of

- size-fractionated tire particles. *Toxicol. Lett.* 189, 206–214. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2009.05.023>
- Maricq, M.M., Xu, N., Chase, R.E., 2006. Measuring Particulate Mass Emissions with the Electrical Low Pressure Impactor. *Aerosol Sci. Technol.* 40, 68–79. <https://doi.org/10.1080/02786820500466591>
- Martinet, S., Liu, Y., Louis, C., Tassel, P., Perret, P., Chaumond, A., André, M., 2017. Euro 6 Unregulated Pollutant Characterization and Statistical Analysis of After-Treatment Device and Driving-Condition Impact on Recent Passenger-Car Emissions. *Environ. Sci. Technol.* 51, 5847–5855. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b00481>
- Massamba, V.K., Coppieters, Y., Mercier, G., Collart, P., Levêque, A., 2014. Effets de la pollution particulaire sur le risque de maladies cardiovasculaires. *Ann. Cardiol. Angéiologie* 63, 40–47. <https://doi.org/10.1016/j.ancard.2013.08.017>
- Massoli, P., Fortner, E.C., Canagaratna, M.R., Williams, L.R., Zhang, Q., Sun, Y., Schwab, J.J., Trimborn, A., Onasch, T.B., Demerjian, K.L., Kolb, C.E., Worsnop, D.R., Jayne, J.T., 2012. Pollution Gradients and Chemical Characterization of Particulate Matter from Vehicular Traffic near Major Roadways: Results from the 2009 Queens College Air Quality Study in NYC. *Aerosol Sci. Technol.* 46, 1201–1218. <https://doi.org/10.1080/02786826.2012.701784>
- Mathissen, M., Grigoratos, T., Lahde, T., Vogt, R., 2019. Brake Wear Particle Emissions of a Passenger Car Measured on a Chassis Dynamometer. *Atmosphere* 10, 556. <https://doi.org/10.3390/atmos10090556>
- Mathissen, M., Scheer, V., Vogt, R., Benter, T., 2011. Investigation on the potential generation of ultrafine particles from the tire–road interface. *Atmos. Environ.* 45, 6172–6179. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.032>
- Mayer, H., 1999. Air pollution in cities. *Atmos. Environ.* 33, 4029–4037. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00144-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00144-2)
- Mazzarella, G., Ferraraccio, F., Prati, M.V., Annunziata, S., Bianco, A., Mezzogiorno, A., Liguori, G., Angelillo, I.F., Cazzola, M., 2007. Effects of diesel exhaust particles on human lung epithelial cells: An in vitro study. *Respir. Med.* 101, 1155–1162. <https://doi.org/10.1016/j.rmed.2006.11.011>
- McAtee, B., Gustafsson, M., Blomqvist, G., Gudmundsson, A., Sweet, L., Panko, J., Finley, B., 2009a. Physio-chemical analysis of airborne tire wear particles, in: *Toxicology Letters*. Presented at the 46th Congress of the European-Societies-of-Toxicology, Elsevier, pp. S205–S205. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2009.06.621>
- McAtee, B., Sweet, L., Panko, J., Finley, B., 2009b. Biological leaching of metals from respirable tire wear particles. *Toxicol. Lett.*, Abstracts of the 46th Congress of the European Societies of Toxicology 189, S225. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2009.06.527>
- Middlebrook, A.M., Murphy, D.M., Thomson, D.S., 1998. Observations of organic material in individual marine particles at Cape Grim during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1). *J. Geophys. Res. Atmospheres* 103, 16475–16483. <https://doi.org/10.1029/97JD03719>
- Ministère de la Transition écologique et solidaire, 2019. Bilan de la qualité de l’air extérieur en France en 2018 [WWW Document]. URL https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/sites/default/files/2020-01/datalab-61-bilan-qualite-air-exterieur-france-2018-novembre2019_0.pdf (accessed 4.8.20).
- Mohankumar, S., Senthilkumar, P., 2017. Particulate matter formation and its control methodologies for diesel engine: A comprehensive review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 80, 1227–1238. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.133>

- Mosleh, M., Blau, P.J., Dumitrescu, D., 2004. Characteristics and morphology of wear particles from laboratory testing of disk brake materials. *Wear* 256, 1128–1134. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2003.07.007>
- MSR, M.S.R., 2019. Automotive Brake Pads Market Share | Industry Size Report 2019-2025 (Research report).
- Mues, A., Manders, A., Schaap, M., van Ulft, L.H., van Meijgaard, E., Builtjes, P., 2013. Differences in particulate matter concentrations between urban and rural regions under current and changing climate conditions. *Atmos. Environ.* 80, 232–247. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.049>
- Mühlbauer, W., Zöllner, C., Lehmann, S., Lorenz, S., Brüggemann, D., 2016. Correlations between physicochemical properties of emitted diesel particulate matter and its reactivity. *Combust. Flame* 167, 39–51. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.02.029>
- Namgung, H.-G., Kim, J.B., Kim, M.-S., Kim, M., Park, S., Woo, S.-H., Bae, G.-N., Park, D., Kwon, S.-B., 2017. Size distribution analysis of airborne wear particles released by subway brake system. *Wear* 372–373, 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.12.026>
- Namgung, H.-G., Kim, J.-B., Woo, S.-H., Park, S., Kim, M., Kim, M.-S., Bae, G.-N., Park, D., Kwon, S.-B., 2016. Generation of Nanoparticles from Friction between Railway Brake Disks and Pads. *Environ. Sci. Technol.* 50, 3453–3461. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06252>
- Newbury, D.E., Ritchie, N.W.M., 2013. Is Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectrometry (SEM/EDS) Quantitative? *Scanning* 35, 141–168. <https://doi.org/10.1002/sca.21041>
- Nicholson, K.W., Branson, J.R., Giess, P., Cannell, R.J., 1989. The effects of vehicle activity on particle resuspension. *J. Aerosol Sci., Proceedings of the 1989 European Aerosol Research* 20, 1425–1428. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(89\)90853-7](https://doi.org/10.1016/0021-8502(89)90853-7)
- Nosko, O., Olofsson, U., 2017a. Quantification of ultrafine airborne particulate matter generated by the wear of car brake materials. *Wear* 374–375, 92–96. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.003>
- Nosko, O., Olofsson, U., 2017b. Effective density of airborne wear particles from car brake materials. *J. Aerosol Sci.* 107, 94–106. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2017.02.014>
- Ntziachristos, L., Boulter, P., 2009. Road vehicle tyre and brake wear Road surface wear 32.
- Oakes, M.M., Burke, J.M., Norris, G.A., Kovalcik, K.D., Pancras, J.P., Landis, M.S., 2016. Near-road enhancement and solubility of fine and coarse particulate matter trace elements near a major interstate in Detroit, Michigan. *Atmos. Environ.* 145, 213–224. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.09.034>
- Oleksii Nosko, Mattia Alemani, Ulf Olofsson, 2015. Temperature effect on emission of airborne wear particles from car brakes [WWW Document]. ResearchGate. URL https://www.researchgate.net/publication/283287992_Temperature_effect_on_emission_of_airborne_wear_particles_from_car_brakes (accessed 10.11.18).
- Österle, W., Griepentrog, M., Gross, Th., Urban, I., 2001. Chemical and microstructural changes induced by friction and wear of brakes. *Wear, 13th International Conference on Wear of Materials* 251, 1469–1476. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(01\)00785-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(01)00785-2)
- Ostermeyer, G.P., Müller, M., 2006. Dynamic interaction of friction and surface topography in brake systems. *Tribol. Int., Development of Surface Topography in Friction Processes* 39, 370–380. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2005.04.018>

- Ottley, C.J., Harrison, R.M., 1992. The spatial distribution and particle size of some inorganic nitrogen, sulphur and chlorine species over the North Sea. *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.* 26, 1689–1699. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90067-U](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90067-U)
- Padoan, E., Amato, F., 2018. Chapter 2 - Vehicle Non-Exhaust Emissions: Impact on Air Quality, in: Amato, F. (Ed.), *Non-Exhaust Emissions*. Academic Press, pp. 21–65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811770-5.00002-9>
- Padró-Martínez, L.T., Patton, A.P., Trull, J.B., Zamore, W., Brugge, D., Durant, J.L., 2012. Mobile monitoring of particle number concentration and other traffic-related air pollutants in a near-highway neighborhood over the course of a year. *Atmospheric Environ. Oxf. Engl.* 1994 61, 253–264. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.088>
- Panko, J., Kreider, M., Unice, K., 2018. Chapter 7 - Review of Tire Wear Emissions: A Review of Tire Emission Measurement Studies: Identification of Gaps and Future Needs, in: Amato, F. (Ed.), *Non-Exhaust Emissions*. Academic Press, pp. 147–160. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811770-5.00007-8>
- Panko, J.M., Chu, J., Kreider, M.L., Unice, K.M., 2013. Measurement of airborne concentrations of tire and road wear particles in urban and rural areas of France, Japan, and the United States. *Atmos. Environ.* 72, 192–199. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.040>
- Pant, P., Harrison, R.M., 2013. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. *Atmos. Environ.* 77, 78–97. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.028>
- Paoli, L., Munzi, S., Fiorini, E., Gaggi, C., Loppi, S., 2013. Influence of angular exposure and proximity to vehicular traffic on the diversity of epiphytic lichens and the bioaccumulation of traffic-related elements. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 20, 250–259. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-0893-1>
- Park, I., Kim, H., Lee, S., 2018. Characteristics of tire wear particles generated in a laboratory simulation of tire/road contact conditions. *J. Aerosol Sci.* 124, 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.07.005>
- Park, I., Lee, J., Lee, S., 2017. Laboratory study of the generation of nanoparticles from tire tread. *Aerosol Sci. Technol.* 51, 188–197. <https://doi.org/10.1080/02786826.2016.1248757>
- Park, K., Kittelson, D.B., McMurry, P.H., 2004. Structural Properties of Diesel Exhaust Particles Measured by Transmission Electron Microscopy (TEM): Relationships to Particle Mass and Mobility. *Aerosol Sci. Technol.* 38, 881–889. <https://doi.org/10.1080/027868290505189>
- Pascal, M., Ung, A., Medina, S., Declercq, C., 2012. Health impact assessment of air pollution: Methods and results. *Pollut. Atmospherique* 24–25.
- Peikertova, P., Filip, P., 2015. Influence of the Automotive Brake Wear Debris on the Environment - A Review of Recent Research. *SAE Int. J. Mater. Manuf.* 9, 133–146. <https://doi.org/10.4271/2015-01-2663>
- Pelkmans, L., Debal, P., 2006. Comparison of on-road emissions with emissions measured on chassis dynamometer test cycles. *Transp. Res. Part Transp. Environ.* 11, 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2006.04.001>
- Pérez, N., Pey, J., Cusack, M., Reche, C., Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., 2010. Variability of Particle Number, Black Carbon, and PM₁₀, PM_{2.5}, and PM₁ Levels and Speciation: Influence of Road Traffic Emissions on Urban Air Quality. <https://doi.org/10.1080/02786821003758286>
- Perrenoud, A., Gasser, M., Rothen-Rutishauser, B., Gehr, P., Michael Riediker, 2010. Characterisation of nanoparticles resulting from different braking behaviours. *Int. J. Biomed. Nanosci. Nanotechnol.* 1, 17–33. <https://doi.org/10.1504/IJBNN.2010.034123>

- Phuleria, H.C., Sheesley, R.J., Schauer, J.J., Fine, P.M., Sioutas, C., 2007. Roadside measurements of size-segregated particulate organic compounds near gasoline and diesel-dominated freeways in Los Angeles, CA. *Atmos. Environ.* 41, 4653–4671. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.03.031>
- PIARC., 1995. Detail of a publication | Virtual Library of PIARC | International Experiment to Compare and Harmonize Skid Resistance and Texture Measurements [WWW Document]. URL <https://www.piarc.org/en/order-library/3826-en-International%20Experiment%20to%20Compare%20and%20Harmonize%20Skid%20Resistance%20and%20Texture%20Measurements.htm> (accessed 3.5.19).
- Piazzola, J., Sellegri, K., Bourcier, L., Mallet, M., Tedeschi, G., Missamou, T., 2012. Physicochemical characteristics of aerosols measured in the spring time in the Mediterranean coastal zone. *Atmos. Environ.* 54, 545–556. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.02.057>
- Pipalatkhar, P., Khaparde, V.V., Gajghate, D.G., Bawase, M.A., 2014. Source Apportionment of PM_{2.5} Using a CMB Model for a Centrally Located Indian City. *Aerosol Air Qual. Res.* 14, 1089–1099. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.04.0130>
- Pirjola, L., Johansson, C., Kupiainen, K., Stojiljkovic, A., Karlsson, H., Hussein, T., 2010. Road Dust Emissions from Paved Roads Measured Using Different Mobile Systems. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 60, 1422–1433. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.60.12.1422>
- Pirjola, L., Kupiainen, K.J., Perhoniemi, P., Tervahattu, H., Vesala, H., 2009. Non-exhaust emission measurement system of the mobile laboratory SNIFFER. *Atmos. Environ., Urban Air Quality* 43, 4703–4713. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.08.024>
- Pirjola, L., Paasonen, P., Pfeiffer, D., Hussein, T., Hämeri, K., Koskentalo, T., Virtanen, A., Rönkkö, T., Keskinen, J., Pakkanen, T.A., Hillamo, R.E., 2006. Dispersion of particles and trace gases nearby a city highway: Mobile laboratory measurements in Finland. *Atmos. Environ.* 40, 867–879. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.10.018>
- Plascencia-Villa, G., Ponce, A., Collingwood, J.F., Arellano-Jiménez, M.J., Zhu, X., Rogers, J.T., Betancourt, I., José-Yacamán, M., Perry, G., 2016. High-resolution analytical imaging and electron holography of magnetite particles in amyloid cores of Alzheimer’s disease. *Sci. Rep.* 6, 24873. <https://doi.org/10.1038/srep24873>
- Platt, S.M., El Haddad, I., Pieber, S.M., Zardini, A.A., Suarez-Bertoa, R., Clairotte, M., Daellenbach, K.R., Huang, R.-J., Slowik, J.G., Hellebust, S., Temime-Roussel, B., Marchand, N., de Gouw, J., Jimenez, J.L., Hayes, P.L., Robinson, A.L., Baltensperger, U., Astorga, C., Prévôt, A.S.H., 2017. Gasoline cars produce more carbonaceous particulate matter than modern filter-equipped diesel cars. *Sci. Rep.* 7, 4926. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03714-9>
- Poepping, T.L., Rankin, R.N., Holdsworth, D.W., 2010. Flow patterns in carotid bifurcation models using pulsed Doppler ultrasound: effect of concentric vs. eccentric stenosis on turbulence and recirculation. *Ultrasound Med. Biol.* 36, 1125–1134. <https://doi.org/10.1016/j.ultrasmedbio.2010.02.005>
- Polidori, A., Hu, S., Biswas, S., Delfino, R.J., Sioutas, C., 2008. Real-time characterization of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient aerosols and from motor-vehicle exhaust. *Atmospheric Chem. Phys.* 8, 1277–1291. <https://doi.org/10.5194/acp-8-1277-2008>
- Poma, A., Vecchiotti, G., Colafarina, S., Zarivi, O., Arrizza, L., Di Carlo, P., Di Cola, A., 2019. Exposure to particle debris generated from passenger and truck tires induces different genotoxicity and inflammatory responses in the RAW 264.7 cell line. *PLoS ONE* 14. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0222044>

- Pope, Dockery, D.W., 2006. Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 56, 709–742. <https://doi.org/10.1080/10473289.2006.10464485>
- Preble, C.V., Dallmann, T.R., Kreisberg, N.M., Hering, S.V., Harley, R.A., Kirchstetter, T.W., 2015. Effects of Particle Filters and Selective Catalytic Reduction on Heavy-Duty Diesel Drayage Truck Emissions at the Port of Oakland. *Environ. Sci. Technol.* 49, 8864–8871. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b01117>
- Price, H.D., Stahlmecke, B., Arthur, R., Kaminski, H., Lindermann, J., Däuber, E., Asbach, C., Kuhlbusch, T.A.J., BéruBé, K.A., Jones, T.P., 2014. Comparison of instruments for particle number size distribution measurements in air quality monitoring. *J. Aerosol Sci.* 76, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2014.05.001>
- Prochazka, D., Bilík, M., Prochazková, P., Klus, J., Pořízka, P., Novotný, J., Novotný, K., Ticová, B., Bradáč, A., Semela, M., Kaiser, J., 2015. Detection of tire tread particles using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 108, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2015.03.011>
- Querol, X., Alastuey, A., Rodriguez, S., Plana, F., Ruiz, C.R., Cots, N., Massagué, G., Puig, O., 2001. PM10 and PM2.5 source apportionment in the Barcelona Metropolitan area, Catalonia, Spain. *Atmos. Environ.* 35, 6407–6419. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00361-2](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00361-2)
- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C.R., Artiñano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Buringh, E., ten Brink, H.M., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., Schneider, J., 2004. Speciation and origin of PM10 and PM2.5 in selected European cities. *Atmos. Environ.*, Contains Special Issue section on Measuring the composition of Particulate Matter in the EU 38, 6547–6555. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.037>
- Rajaratnam, E., Walker, D., 2019. Experimental and Computational Study of the Flow around a Stationary and Rotating Isolated Wheel and the Influence of a Moving Ground Plane (SAE Technical Paper No. 2019- 01–0647). SAE International, Warrendale, PA. <https://doi.org/10.4271/2019-01-0647>
- Rajhelová, H., Peikertová, P., Čabanová, K., Kuzníková, L., Barabaszová, K.Č., Kutlákova, K.M., Vaculík, M., Kukutschová, J., 2019. Determination of Oxidative Potential Caused by Brake Wear Debris in Non-Cellular Systems. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 19, 2869–2875. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15866>
- Ramade, F., 2009. *Éléments d'écologie : Ecologie fondamentale - 4e édition*. Dunod.
- Riediker, M., Gasser, M., Perrenoud, A., Gehr, P., Rothen-Rutishauser, B., 2008. A system to test the toxicity of brake wear particles. Presented at the 12th International ETH-Conference on Combustion Generated Nanoparticles, Zurich, Switzerland, p. 23.
- R'mili, B., Bihan, O.L.C.L., Dutouquet, C., Aguerre-Charriol, O., Frejafon, E., 2013. Particle Sampling by TEM Grid Filtration. *Aerosol Sci. Technol.* 47, 767–775. <https://doi.org/10.1080/02786826.2013.789478>
- Rönkkö, T., Kuuluvainen, H., Karjalainen, P., Keskinen, J., Hillamo, R., Niemi, J.V., Pirjola, L., Timonen, H.J., Saarikoski, S., Saukko, E., Järvinen, A., Silvennoinen, H., Rostedt, A., Olin, M., Yli-Ojanperä, J., Nousiainen, P., Kousa, A., Dal Maso, M., 2017. Traffic is a major source of atmospheric nanocluster aerosol. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 114, 7549–7554. <https://doi.org/10.1073/pnas.1700830114>
- Rönkkö, T., Virtanen, A., Vaaraslahti, K., Keskinen, J., Pirjola, L., Lappi, M., 2006. Effect of dilution conditions and driving parameters on nucleation mode particles in diesel exhaust: Laboratory and on-road study. *Atmos. Environ.* 40, 2893–2901. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.01.002>

- Salam, M.T., Islam, T., Gilliland, F.D., 2008. Recent evidence for adverse effects of residential proximity to traffic sources on asthma. *Curr. Opin. Pulm. Med.* 14, 3–8. <https://doi.org/10.1097/MCP.0b013e3282f1987a>
- Salguero, J., Vazquez-Martinez, J.M., Sol, I.D., Batista, M., 2018. Application of Pin-On-Disc Techniques for the Study of Tribological Interferences in the Dry Machining of A92024-T3 (Al–Cu) Alloys. *Materials* 11. <https://doi.org/10.3390/ma11071236>
- Samuel, S., Austin, L., Morrey, D., 2002. Automotive test drive cycles for emission measurement and real-world emission levels-a review. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J. Automob. Eng.* 216, 555–564. <https://doi.org/10.1243/095440702760178587>
- Sanders, P.G., Xu, N., Dalka, T.M., Maricq, M.M., 2003. Airborne Brake Wear Debris: Size Distributions, Composition, and a Comparison of Dynamometer and Vehicle Tests. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4060–4069. <https://doi.org/10.1021/es034145s>
- Sanderson, P., Su, S.S., Chang, I.T.H., Delgado Saborit, J.M., Kepaptsoglou, D.M., Weber, R.J.M., Harrison, R.M., 2016. Characterisation of iron-rich atmospheric submicrometre particles in the roadside environment. *Atmos. Environ.* 140, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.040>
- Scerri, M.M., Kandler, K., Weinbruch, S., Yubero, E., Galindo, N., Prati, P., Caponi, L., Massabò, D., 2018. Estimation of the contributions of the sources driving PM_{2.5} levels in a Central Mediterranean coastal town. *Chemosphere.* <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.104>
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics : From Air Pollution to Climate Change.*
- Selley, L., Schuster, L., Marbach, H., Forsthuber, T., Forbes, B., Gant, T.W., Sandström, T., Camiña, N., Athersuch, T.J., Mudway, I., Kumar, A., 2020. Brake dust exposure exacerbates inflammation and transiently compromises phagocytosis in macrophages. *Met. Integr. Biometal Sci.* 12, 371–386. <https://doi.org/10.1039/c9mt00253g>
- Siegel, P.D., Saxena, R.K., Saxena, Q.B., Ma, J.K.H., Ma, J.Y.C., Yin, X.-J., Castranova, V., Al-Humadi, N., Lewis, D.M., 2004. Effect of diesel exhaust particulate (DEP) on immune responses: contributions of particulate versus organic soluble components. *J. Toxicol. Environ. Health A* 67, 221–231. <https://doi.org/10.1080/15287390490266891>
- Sjödin, Å., Ferm, M., Björk, A., Rahmberg, M., Gudmundsson, A., Swietlicki, E., Johansson, C., Gustafsson, M., Blomqvist, G., 2010. Wear particles from road traffic - a field, laboratory and modeling study. *IVL Swed. Environ. Res. Inst. Ltd* 101.
- Slezakova, K., Pereira, M.C., Reis, M.A., Alvim-Ferraz, M.C., 2007. Influence of traffic emissions on the composition of atmospheric particles of different sizes – Part 1: concentrations and elemental characterization. *J. Atmospheric Chem.* 58, 55–68. <https://doi.org/10.1007/s10874-007-9078-6>
- Smichowski, P., Gómez, D., 2015. Chapter 8 - Spectroscopic and Chromatographic Techniques and Methodologies for the Determination of Metals, Metalloids and Ions in Atmospheric Aerosols, in: Forbes, P.B.C. (Ed.), *Comprehensive Analytical Chemistry, Monitoring of Air Pollutants Sampling, Sample Preparation and Analytical Techniques.* Elsevier, pp. 239–266. <https://doi.org/10.1016/bs.coac.2015.09.007>
- Sofowote, U.M., Healy, R.M., Su, Y., Deboz, J., Noble, M., Munoz, A., Jeong, C.-H., Wang, J.M., Hilker, N., Evans, G.J., Hopke, P.K., 2018. Understanding the PM_{2.5} imbalance between a far and near-road location: Results of high temporal frequency source apportionment and parameterization of black carbon. *Atmos. Environ.* 173, 277–288. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.10.063>
- Sommer, F., Dietze, V., Baum, A., Sauer, J., Gilge, S., Maschowski, C., Gieré, R., 2018. Tire Abrasion as a Major Source of Microplastics in the Environment. *Aerosol Air Qual. Res.* 18, 2014–2028. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.03.0099>

- Stafoggia, M., Faustini, A., 2018. Chapter 3 - Impact on Public Health—Epidemiological Studies: A Review of Epidemiological Studies on Non-Exhaust Particles: Identification of Gaps and Future Needs, in: Amato, F. (Ed.), Non-Exhaust Emissions. Academic Press, pp. 67–88. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811770-5.00003-0>
- Stein, A.F., Draxler, R.R., Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., Ngan, F., 2015. NOAA’s HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. *Bull. Am. Meteorol. Soc.* 96, 2059–2077. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>
- Sternbeck, J., Sjödin, Å., Andréasson, K., 2002. Metal emissions from road traffic and the influence of resuspension—results from two tunnel studies. *Atmos. Environ.* 36, 4735–4744. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00561-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00561-7)
- Stone, V., Miller, M.R., Clift, M.J.D., Elder, A., Mills, N.L., Møller, P., Schins, R.P.F., Vogel, U., Kreyling, W.G., Alstrup Jensen, K., Kuhlbusch, T.A.J., Schwarze, P.E., Hoet, P., Pietroiusti, A., De Vizcaya-Ruiz, A., Baeza-Squiban, A., Teixeira, J.P., Tran, C.L., Cassee, F.R., 2017. Nanomaterials Versus Ambient Ultrafine Particles: An Opportunity to Exchange Toxicology Knowledge. *Environ. Health Perspect.* 125, 106002. <https://doi.org/10.1289/EHP424>
- Sun, Q., Hong, X., Wold, L.E., 2010. Cardiovascular effects of ambient particulate air pollution exposure. *Circulation* 121, 2755–2765. <https://doi.org/10.1161/CIRCULATIONAHA.109.893461>
- Sun, Y.L., Zhang, Q., Schwab, J.J., Chen, W.-N., Bae, M.-S., Hung, H.-M., Lin, Y.-C., Ng, N.L., Jayne, J., Massoli, P., Williams, L.R., Demerjian, K.L., 2012. Characterization of near-highway submicron aerosols in New York City with a high-resolution aerosol mass spectrometer. *Atmospheric Chem. Phys.* 12, 2215–2227. <https://doi.org/10.5194/acp-12-2215-2012>
- Suresha, B., Chandramohan, G., Prakash, J.N., Balusamy, V., Sankaranarayanan, K., 2006. The Role of Fillers on Friction and Slide Wear Characteristics in Glass-Epoxy Composite Systems. *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 5, 720–726. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2006.51006>
- Thivolle-Cazat, E., Gillieron, P., 2006. Flow analysis around a rotating wheel. Presented at the 13th Int Symp on Applications of Laser Techniques to Fluid Mechanics Lisbon, Portugal, 26-29 June, 2006.
- Thorpe, Alistair, Harrison, R.M., 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Sci. Total Environ.* 400, 270–282. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.007>
- Thorpe, A., Harrison, R.M., 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Sci. Total Environ.* 400, 270–282. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.007>
- Thorpe, A.J., Harrison, R.M., Boulter, P.G., McCrae, I.S., 2007. Estimation of particle resuspension source strength on a major London Road. *Atmos. Environ.* 41, 8007–8020. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.07.006>
- Tian, S.L., Pan, Y.P., Wang, Y.S., 2016. Size-resolved source apportionment of particulate matter in urban Beijing during haze and non-haze episodes. *Atmospheric Chem. Phys.* 16, 1–19. <https://doi.org/10.5194/acp-16-1-2016>
- Uyyuru, R.K., Surappa, M.K., Brusethaug, S., 2006. Effect of reinforcement volume fraction and size distribution on the tribological behavior of Al-composite/brake pad tribo-couple. *Wear* 260, 1248–1255. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.08.011>
- Valavanidis, A., Fiotakis, K., Vlachogianni, T., 2008. Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms. *J. Environ. Sci. Health Part C Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* 26, 339–362. <https://doi.org/10.1080/10590500802494538>

- van der Gon, H.A.C.D., Gerlofs-Nijland, M.E., Gehrig, R., Gustafsson, M., Janssen, N., Harrison, R.M., Hulskotte, J., Johansson, C., Jozwicka, M., Keuken, M., Krijgheld, K., Ntziachristos, L., Riediker, M., Cassee, F.R., 2013. The policy relevance of wear emissions from road transport, now and in the future--an international workshop report and consensus statement. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 1995 63, 136–149.
- Verma, P.C., Alemani, M., Gialanella, S., Lutterotti, L., Olofsson, U., Straffelini, G., 2016. Wear debris from brake system materials: A multi-analytical characterization approach. *Tribol. Int.* 94, 249–259. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.08.011>
- Virtanen, A., Joutsensaari, J., Koop, T., Kannosto, J., Yli-Pirilä, P., Leskinen, J., Mäkelä, J.M., Holopainen, J.K., Pöschl, U., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Laaksonen, A., 2010. An amorphous solid state of biogenic secondary organic aerosol particles. *Nature* 467, 824–827. <https://doi.org/10.1038/nature09455>
- Von Uexküll, O., Skerfving, S., Doyle, R., Braungart, M., 2005. Antimony in brake pads-a carcinogenic component? *J. Clean. Prod.* 13, 19–31. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2003.10.008>
- Vouitsis, E., Ntziachristos, L., Samaras, Z., 2008. Theoretical Investigation of the Nucleation Mode Formation Downstream of Diesel After-treatment Devices. *Aerosol Air Qual. Res.* 8, 37–53. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2007.03.0016>
- Wagner, S., Hüffer, T., Klöckner, P., Wehrhahn, M., Hofmann, T., Reemtsma, T., 2018. Tire wear particles in the aquatic environment - A review on generation, analysis, occurrence, fate and effects. *Water Res.* 139, 83–100. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.051>
- Wahlström, J., Olander, L., Olofsson, U., 2010a. Size, Shape, and Elemental Composition of Airborne Wear Particles from Disc Brake Materials. *Tribol. Lett.* 38, 15–24. <https://doi.org/10.1007/s11249-009-9564-x>
- Wahlström, J., Olofsson, U., 2015. A field study of airborne particle emissions from automotive disc brakes. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J. Automob. Eng.* 229, 747–757. <https://doi.org/10.1177/0954407014550053>
- Wahlström, J., Söderberg, A., Olander, L., Jansson, A., Olofsson, U., 2010b. A pin-on-disc simulation of airborne wear particles from disc brakes. *Wear* 268, 763–769. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.11.014>
- Wei, H., Wei, D., Yi, S., Zhang, F., Ding, W., 2011. Oxidative stress induced by urban fine particles in cultured EA.hy926 cells. *Hum. Exp. Toxicol.* 30, 579–590. <https://doi.org/10.1177/09603271110374207>
- Weinbruch, S., Worrigen, A., Ebert, M., Scheuven, D., Kandler, K., Pfeffer, U., Bruckmann, P., 2014. A quantitative estimation of the exhaust, abrasion and resuspension components of particulate traffic emissions using electron microscopy. *Atmos. Environ.* 99, 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.075>
- Whitby, K.T., 1978. The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmospheric Environ.* 1967, Proceedings of the International Symposium 12, 135–159. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(78\)90196-8](https://doi.org/10.1016/0004-6981(78)90196-8)
- Whitby, K.T., Kittelson, D.B., Cantrell, B.K., Barsic, N.J., Bolan, D.F., 1976. Aerosol size distributions and concentrations measured during the General Motors proving grounds sulfate study. Wash. DC USA Am. CHEM SOC.
- WHO, W.H.O., 2007. Health risks of heavy metals from long-range transboundary air pollution.
- Wiedensohler, A., Cheng, Y.F., Nowak, A., Wehner, B., Achtert, P., Berghof, M., Birmili, W., Wu, Z.J., Hu, M., Zhu, T., Takegawa, N., Kita, K., Kondo, Y., Lou, S.R., Hofzumahaus, A., Holland, F., Wahner, A., Gunthe, S.S., Rose, D., Su, H., Pöschl, U., 2009. Rapid aerosol particle growth and increase of cloud condensation nucleus activity by

Références bibliographiques

- secondary aerosol formation and condensation: A case study for regional air pollution in northeastern China. *J. Geophys. Res. Atmospheres* 114. <https://doi.org/10.1029/2008JD010884>
- Wik, A., Dave, G., 2009. Occurrence and effects of tire wear particles in the environment – A critical review and an initial risk assessment. *Environ. Pollut.* 157, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.028>
- Wilemski, G., 1984. Composition of the critical nucleus in multicomponent vapor nucleation. *J. Chem. Phys.* 80, 1370–1372. <https://doi.org/10.1063/1.446822>
- Wolf, K., Stafoggia, M., Cesaroni, G., Andersen, Z.J., Beelen, R., Galassi, C., Hennig, F., Migliore, E., Penell, J., Ricceri, F., Sørensen, M., Turunen, A.W., Hampel, R., Hoffmann, B., Kälisch, H., Laatikainen, T., Pershagen, G., Raaschou-Nielsen, O., Sacerdote, C., Vineis, P., Badaloni, C., Cyrus, J., de Hoogh, K., Eriksen, K.T., Jedynska, A., Keuken, M., Kooter, I., Lanki, T., Ranzi, A., Sugiri, D., Tsai, M.-Y., Wang, M., Hoek, G., Brunekreef, B., Peters, A., Forastiere, F., 2015. Long-term Exposure to Particulate Matter Constituents and the Incidence of Coronary Events in 11 European Cohorts. *Epidemiol. Camb. Mass* 26, 565–574. <https://doi.org/10.1097/EDE.0000000000000300>
- Wong, D., 2001. Perspectives on learning science. *J. Res. Sci. Teach.* 38, 279–281. [https://doi.org/10.1002/1098-2736\(200103\)38:3<279::AID-TEA1005>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/1098-2736(200103)38:3<279::AID-TEA1005>3.0.CO;2-#)
- Xiao, X., Yin, Y., Bao, J., Lu, L., Feng, X., 2016. Review on the friction and wear of brake materials. *Adv. Mech. Eng.* 8, 1687814016647300. <https://doi.org/10.1177/1687814016647300>
- Yaacob, H., Hassan, N.A., Hainin, M.R., Rosli, M.F., 2014. Comparison of Sand Patch Test and Multi Laser Profiler in Pavement Surface Measurement. *J. Teknol.* 70. <https://doi.org/10.11113/jt.v70.3497>
- Yamashita, M., Yamanaka, S., 2013. Dust Resulting from Tire Wear and the Risk of Health Hazards 2013. <https://doi.org/10.4236/jep.2013.46059>
- Yim, S.H.L., Barrett, S.R.H., 2012. Public health impacts of combustion emissions in the United Kingdom. *Environ. Sci. Technol.* 46, 4291–4296. <https://doi.org/10.1021/es2040416>
- Zhang, Q., Ning, Z., Shen, Z., Li, G., Zhang, J., Lei, Y., Xu, H., Sun, J., Zhang, L., Westerdahl, D., Gali, N.K., Gong, X., 2017. Variations of aerosol size distribution, chemical composition and optical properties from roadside to ambient environment: A case study in Hong Kong, China. *Atmos. Environ.* 166, 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.07.030>
- Zhang, X., Craft, E., Zhang, K., 2017. Characterizing spatial variability of air pollution from vehicle traffic around the Houston Ship Channel area. *Atmos. Environ.* 161, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.04.032>
- Zhang, Z.-H., Khlystov, A., Norford, L.K., Tan, Z.-K., Balasubramanian, R., 2017. Characterization of traffic-related ambient fine particulate matter (PM 2.5) in an Asian city: Environmental and health implications. *Atmos. Environ.* 161, 132–143. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.04.040>
- Zhao, J., Lewinski, N., Riediker, M., 2015. Physico-Chemical Characterization and Oxidative Reactivity Evaluation of Aged Brake Wear Particles. *Aerosol Sci. Technol.* 49, 65–74. <https://doi.org/10.1080/02786826.2014.998363>
- Zhu, Y., Hinds, W.C., Kim, S., Sioutas, C., 2002. Concentration and Size Distribution of Ultrafine Particles Near a Major Highway. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 52, 1032–1042. <https://doi.org/10.1080/10473289.2002.10470842>
- Zivin, J.G., Neidell, M., 2018. Air pollution's hidden impacts. *Science* 359, 39–40. <https://doi.org/10.1126/science.aap7711>

Valorisations

Publications

- ❖ Non-exhaust particle emissions under various driving conditions: Implications for sustainable mobility, **A. Beji**, K. Deboudt, S. Khardi, B. Muresan, P. Flament, M. Fourmentin, L. Lumière, *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 2020, DOI: 10.1016/j.trd.2020.102290
- ❖ Determinants of rear-of-wheel and tire-road wear particle emissions: an on-road and test track study using an instrumented vehicle. **A. Beji**, B. Muresan, K. Deboudt, S. Khardi, L. Lumière, soumis en juillet 2020 à la revue internationale « Atmospheric Pollution Research ».
- ❖ SEM-EDX analysis of tire-road contact particles: morphology, composition and origins. **A. Beji**, K. Deboudt, B. Muresan, S. Khardi, L. Lumière, en préparation.

Communications orales

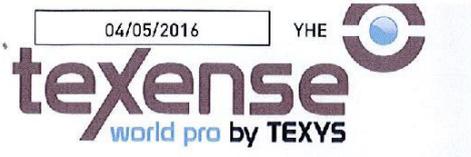
- ❖ Physico-chemical characteristics of non-exhaust particles emitted by road traffic in different environments. **A. Beji**, K. Deboudt, M. Fourmentin, P. Flament, S. Khardi, B. Muresan, 3rd International Conference on Atmospheric Dust (DUST 2018, 29-31/05/2018 à Bari, Italie).

Communications par affiche

- ❖ Caractérisation physico-chimique des particules émises hors échappement par le trafic routier. **A. Beji**, S. Khardi, K. Deboudt, B. Muresan. Journées techniques route (JTR 2019, 6-7/02/2019 à Nantes).
- ❖ Characterization of particles emitted by road transport: First instructions of the Captatus Campaign. **A. Beji**, K. Deboudt, M. Fourmentin, P. Flament, S. Khardi, B. Muresan, A. Thomasson. 22nd international Transport and Air Pollution conference (TAP 2017, 15-16/11/2017 à Zurich).
- ❖ Caractérisation des particules émises par le transport routier : Premiers enseignements de la campagne Captatus. **A. Beji**, K. Deboudt, M. Fourmentin, P. Flament, S. Khardi, B. Muresan, A. Thomasson. Colloque en Environnement et santé (CES 2017, 23-25/10/2017 à Dunkerque).

Annexes

Annexe 1 : Caractéristiques du capteur de mesure des températures des freins



IRN2-800	ALLIANTECH
Linear Analog & Digital Infrared temperature sensor	FBC160165
Ref : IRN2-V-800-5-V2	
SN: I16041336	Software version : v0.97LSf

Texens sensors are designed for data recording. If the user wants to include this sensor in a close loop system or active control, he must assume all responsibility.

Range	From 50 To 850	°C
Accuracy	See accuracy table	% FS
Ambient temperature error	+/-0,5	°C
Sensitivity	Linear output See calibration table	mV/°C
Response time (0-90%)	50	ms
Supply Voltage	3.3 to 30	V
Supply Current	4	mA
Output Voltage (Standard) (Supply > 5V)	0 to 5	V
Output Voltage (optional) Depending on supply voltage	0 to 3 or 0 to 10	V
Output Impedance	47	Ω
Digital output *	Ascii data @ 50	Hz
Parameters *	°C/°F, Gain factor, Digital Output On/Off	
Sensitive Element	Thermopile with silicon lens	
Wave Length	8 to 14	µm
Measurement distance	20 to 150	mm
Field of view (90% radiation) Range < 400°C	4 : 1 @ 50 mm	
Field of view (90% radiation) Range > 400°C	5 : 1 @ 50 mm	
Calibrators	Land P550P / R1200P	
Emissivity (factory tuning)	>99	%
Emissivity / Distance Tuning	Gain Factor 0.1 to 10	
Dimension "T" type	27x17x11	mm
Dimension "V" type	M12 x 1 x length 32	mm
Material	Aluminium	
Weight (without cable)	15	g
Protection	IP65	
Vibration test	20Gpp5	
Shock	500G	
Operating Temp	-25 to +140	°C
Storage Temp	-25 to +125	°C

* Only with Texense USB-Connect

Spec IRN2 800 v04



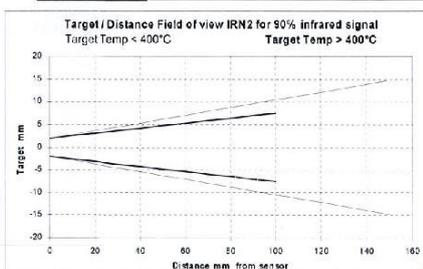
Sensor Readings
1.506 V at 200°C
4.503 V at 800°C

Cable: 4x26AWG FEP tinned copper braided cable 250V 200°C
 Length : 3000 mm Tubing: /
 Connector: /

Colour	Function	Pin
Red	Supply	/
Black	0V	/
White	Analog Signal	/
Green *	Digital Signal	/
Braid		/

Calibration table			
°C	0-3V output 3mV/°C ± 300mV	0-5V output 5mV/°C ± 500mV	0-10V output 10mV/°C ± 1V
100	0.600	1.000	1.800
200	0.900	1.500	2.600
300	1.200	2.000	3.400
400	1.500	2.500	4.200
500	1.800	3.000	5.000
600	2.100	3.500	5.800
700	2.400	4.000	6.600
800	2.700	4.500	7.400

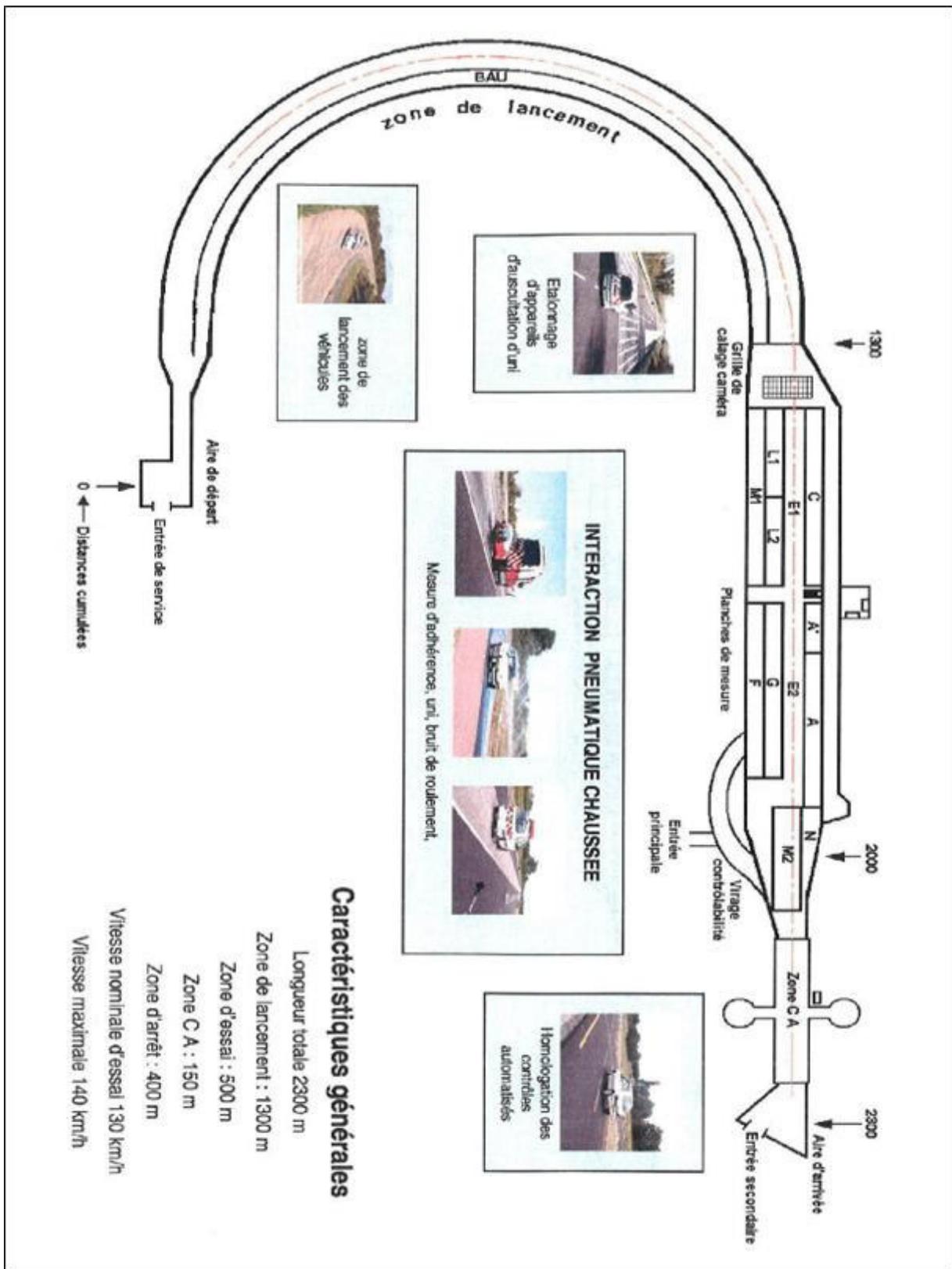
Accuracy table % FS				
Target temperature	Sensor Ambient temperature			
	25°C	60°C	80°C	130°C
< 50°C	Accuracy not guaranteed			
50°C	6			
100°C	3	5	5	
200°C	0.5	2	2	3
350°C	0.5	0.5	1	1
500°C	0.5	0.5	1	1
650°C	0.5	0.5	1	1
800°C	0.5	0.5	1	1



Ordering ref:
 IRN2 - Housing - Range - Output
 T (27x17x11) 150 3 (0-3V)
 V (M12x32) 600 5 (0-5V)
 1000 10 (0-10V)
 ...
 E.g. IRN2-T-800-5

Texys
 8425 Woodfield Crossing
 Boulevard Suite 100
 Indianapolis IN 46240
 ☎ (+1) 317 469-4828
 16 Rue Edouard Branly
 Varennes Vauzelles F58640
 ☎ (+33) 386-212-718

Annexe 2 : Caractéristiques techniques générales de la piste d'essais de Nantes



Annexe 3 : Les figures supplémentaires citées dans le chapitre 4, du papier (Beji et al., subm)

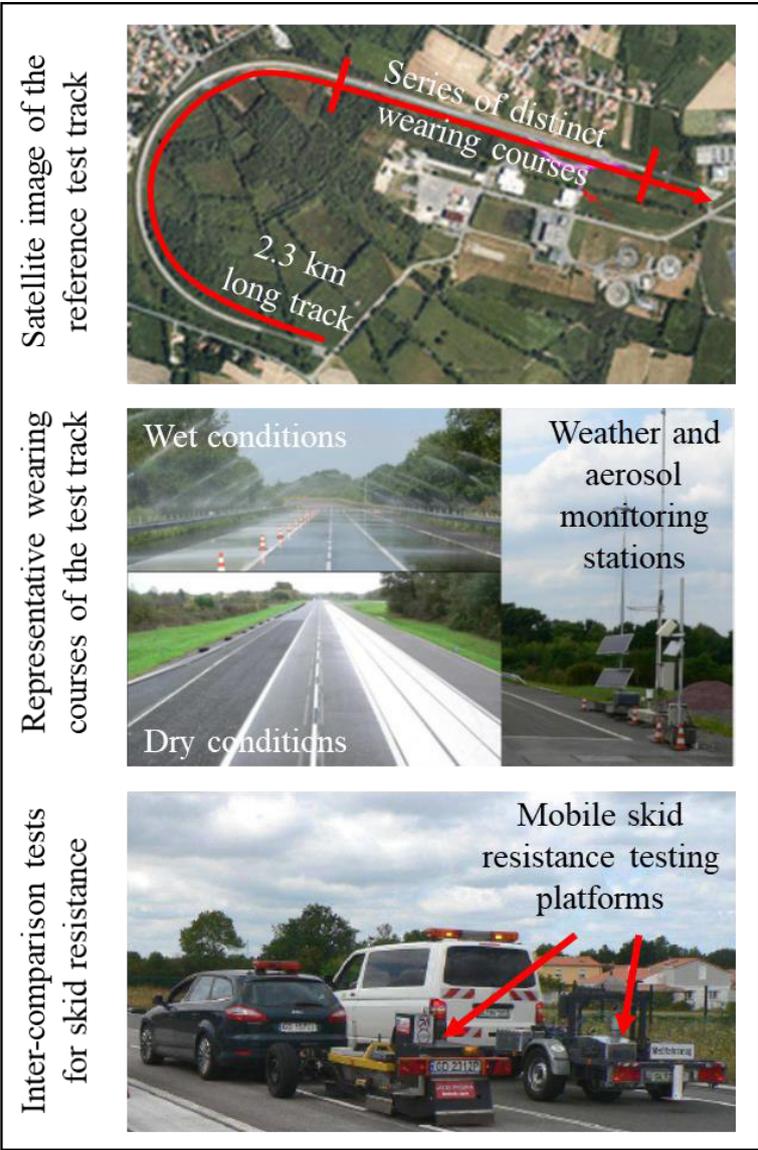


Figure S1: Illustrations of the reference test track and associated equipment used to monitor TRCP and TRWP emissions or assess the skid resistance of various pavements.

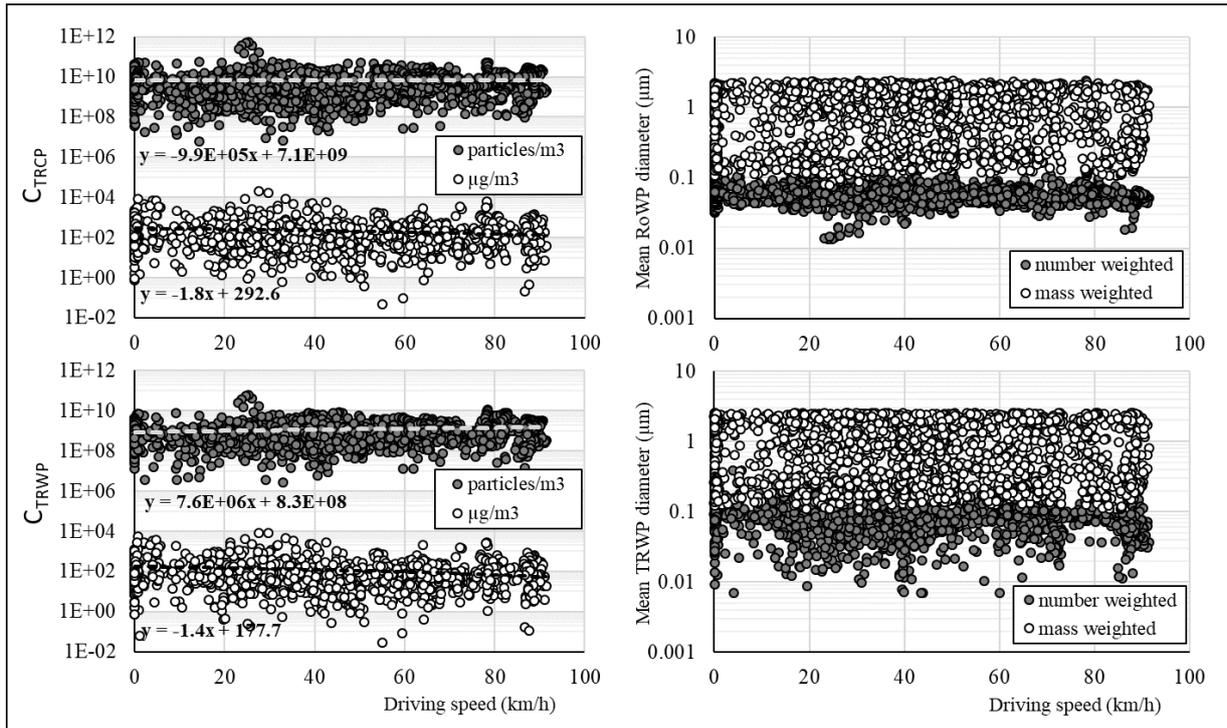


Figure S2: Evolution of RoWP (upper panels) and TRWP (lower panels) concentrations or mean diameters vs. driving speed. A distinction has been drawn between values weighted by number (filled circles) or by mass (empty circles). In the latter case, an average particle density value of 2.0 g/cm³ was used. These measurements were carried out on the road by means of ELPI devices.

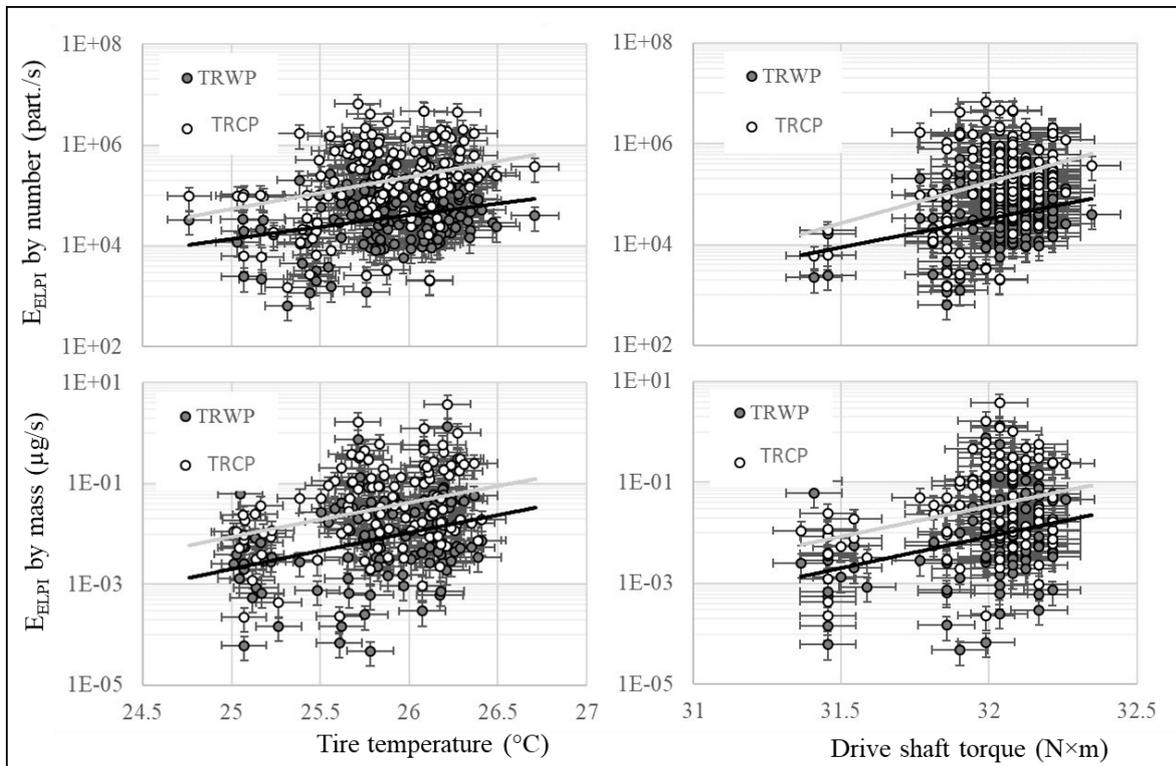


Figure S3: Evolution of TRCP and TRWP emissions, in number (upper panels) and mass (lower panels), as measured by ELPI devices vs. tire temperature and drive shaft torque. The data were obtained on the road by driving the vehicle at speeds below 5 km/h. Pearson's r² coefficient on power trends ranged between 0.07 and 0.12, and the p-values were less than 0.05.

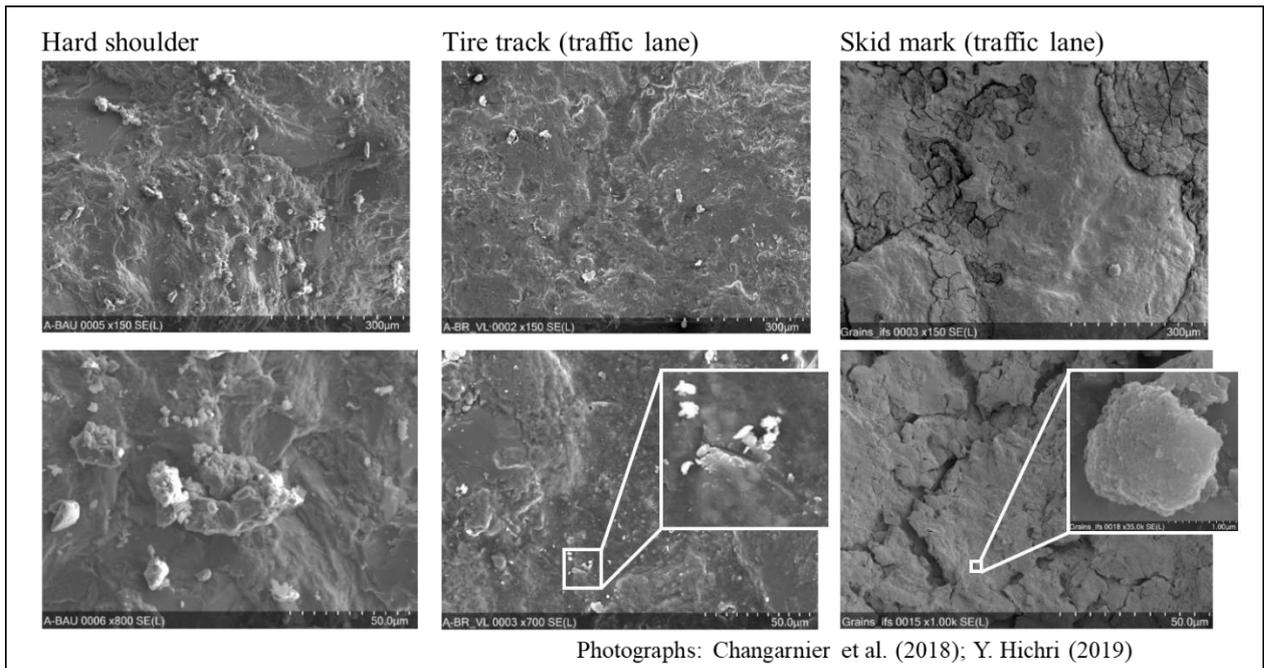


Figure S4: Photomicrographs of the surface gravel constituting the hard shoulder or traffic lane of a motorway. A comparison has been drawn between sections with and without skid marks along the tire tracks of the traffic lane. Close-ups of the images recorded are shown in the lower panels.

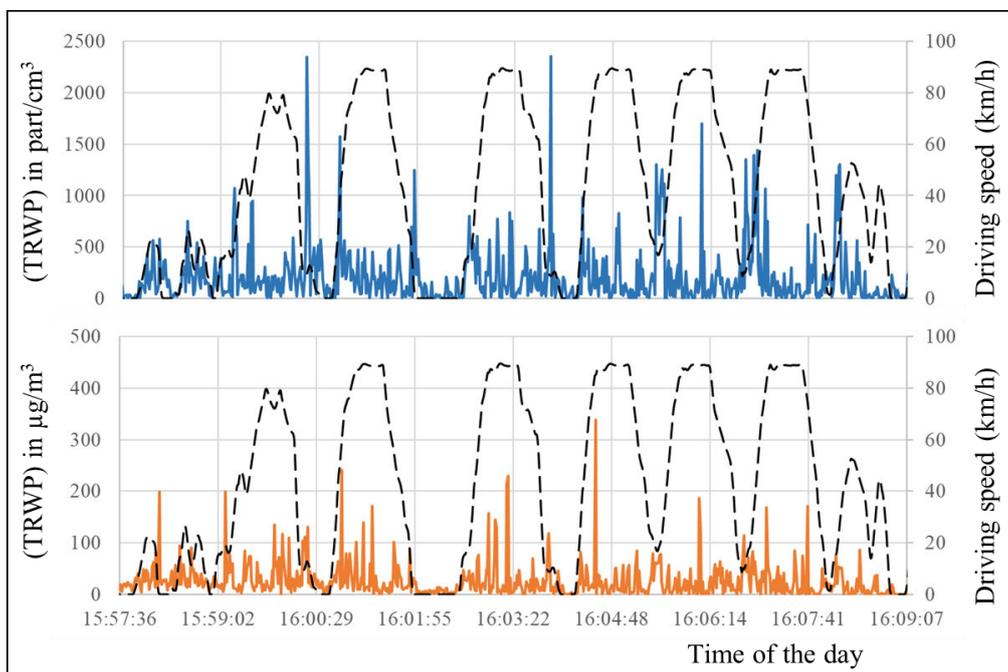


Figure S5: Evolution of TRWP concentrations in number (i.e. mainly ultrafine particles, upper panel) and mass (i.e. mainly micrometric particles, lower panel) during a series of acceleration-deceleration episodes. The driving speed is shown as a dashed line

Annexe 4 : Vues des sites étudiés en bord de route (campagne 1)



Aire de repos de Saint Priest sur l'A43



Vues du site « Saint Priest Aval », situé au sud de l'aire de repos de Saint Priest (à gauche) et du site « Saint Priest Amont », situé au nord de l'aire de repos de Saint Priest (à droite)



Aire de péage de Saint Quentin Fallavier.



Site Saint Quentin Fallavier dit « amont » (à gauche), et et vues de l'installation sur le site du Rondeau dit « amont » (à droite)

Annexe 5 : Concentrations atmosphériques (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) des ions hydrosolubles en bord de route sur les sites SP, SQ et R

Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Na+	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	somme
SP-amot-matin-PM>10	ND	0.11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.11
SP-amot-matin-PM10-1	0.15	0.22	ND	ND	ND	ND	ND	0.25	1.62	ND	2.24
SP-amot-matin-PM1-0.1	ND	0.88	ND	ND	ND	ND	ND	0.67	5.01	ND	6.56
SP-amot-après-midi-PM>10	ND	0.18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.18
SP-amot-après-midi-PM10-1	0.15	0.13	ND	ND	ND	ND	ND	0.10	0.77	ND	1.15
SP-amot-après-midi-PM1-0.1	0.06	0.47	0.09	ND	ND	ND	ND	0.52	1.89	ND	3.03
SP-aval-matin-PM>10	ND	0.19	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.19
SP-aval-matin-PM10-1	0.11	0.18	ND	ND	ND	ND	ND	0.19	0.90	ND	1.38
SP-aval-matin-PM1-0.1	ND	1.04	0.13	ND	ND	ND	ND	0.85	6.07	ND	8.09
SP-aval-après-midi-PM>10	0.06	0.25	0.11	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.42
SP-aval-après-midi-PM10-1	0.13	0.17	ND	ND	ND	ND	ND	0.14	0.97	ND	1.41
SP-aval-après-midi-PM1-0.1	ND	0.70	ND	ND	ND	ND	ND	1.00	3.49	ND	5.19

Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Na+	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	somme
SQ-amont-matin-PM>10	0.03	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.03
SQ-amont-matin-PM10-1	0.22	0.06	ND	ND	0.62	ND	0.05	ND	1.49	ND	2.44
SQ-amont-matin-PM1-0.1	ND	0.28	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.83	ND	2.11
SQ-amont-après-midi-PM>10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.32	ND	0.32
SQ-amont-après-midi-PM10-1	0.14	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.76	ND	0.90
SQ-amont-après-midi-PM1-0.1	ND	0.52	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.83	ND	3.35
SQ-aval-matin-PM>10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.23	ND	0.23
SQ-aval-matin-PM10-1	0.23	0.12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.40	ND	1.75
SQ-aval-matin-PM1-0.1	ND	0.61	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	4.08	ND	4.77
SQ-aval-après-midi-PM>10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.35	ND	0.35
SQ-aval-après-midi-PM10-1	0.18	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.82	ND	1.0
SQ-aval-après-midi-PM1-0.1	ND	0.80	0.16	ND	ND	ND	ND	0.12	5.41	ND	6.49

Annexes

Concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	somme
R-amont-matin-PM>10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	ND	ND	ND	0.08
R-amont-matin-PM10-1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.08	ND	0.08
R-amont-matin-PM1-0.1	0.09	0.24	0.12	ND	1.91	ND	ND	0.31	1.23	ND	3.9
R-amont-après-midi-PM>10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.12	ND	0.12
R-amont-après-midi-PM10-1	0.06	ND	ND	ND	ND	0.07	ND	ND	0.55	ND	0.68
R-amont-après-midi-PM1-0.1	ND	0.14	ND	ND	ND	ND	ND	0.06	0.13	ND	0.33
R-aval-matin-PM>10	ND	ND	ND	ND	1.65	ND	ND	ND	ND	ND	1.65
R-aval-matin-PM10-1	0.07	ND	ND	ND	1.15	0.10	ND	ND	0.81	ND	2.13
R-aval-matin-PM1-0.1	ND	0.26	0.12	ND	ND	ND	ND	0.20	0.79	ND	1.37
R-aval-après-midi-PM>10	ND	ND	ND	ND	ND	0.07	ND	ND	0.13	ND	0.2
R-aval-après-midi-PM10-1	0.08	0.10	ND	ND	2.06	0.09	ND	ND	0.62	ND	2.95
R-aval-après-midi-PM1-0.1	ND	0.17	ND	ND	1.58	0.07	ND	0.08	0.30	ND	2.2

Annexe 6 : Papier publié (Beji et al. 2020)

Non-exhaust particle emissions under various driving conditions:
Implications for sustainable mobility

A. Beji^{a,*}, K. Deboudt^b, S. Khardi^a, B. Muresan^a, P. Flament^b, M. Fourmentin^b, L. Lumiere^a

^a *The French Institute of Science and Technology for Transport, Development and Networks (IFSTTAR-EASE), University of Lyon, France*

^b *Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA), Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), 59140 Dunkerque, France*

* *Corresponding author at: 25 avenue Francois Mitterrand, 69500 Bron, Lyon, France.*

E-mail address: asmabeji@gmail.com (A. Beji).



Non-exhaust particle emissions under various driving conditions: Implications for sustainable mobility



A. Beji^{a,*}, K. Deboudt^b, S. Khardi^a, B. Muresan^a, P. Flament^b, M. Fourmentin^b, L. Lumière^a

^a The French Institute of Science and Technology for Transport, Development and Networks (IFSTTAR-EASE), University of Lyon, France

^b Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA), Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), 59140 Dunkerque, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Non-exhaust emissions
Brake wear particles
Tire-road contact particles
Size distribution
Chemical composition
Air quality

ABSTRACT

Non-exhaust particle (NEP) emissions from road traffic contribute significantly to Particulate Matter (PM) pollution in urban areas. The primary objective herein is to develop the knowledge required to move toward more sustainable mobility. NEP emissions are studied by means of complementary experiments on chassis dynamometers, on test tracks and at the roadside. Laboratory tests demonstrate that brake wear particles (BWP) emissions can change with braking force and frequency. A brake pad temperature threshold exists, above which the rate of ultrafine particle emissions is quite high. Below this threshold, the BWP emissions are dominant in the accumulation and coarse modes. Test track measurements have demonstrated that tire-road contact particle (TRCP) emissions considerably modify the atmospheric PM background especially for the supermicron fraction. Their number size distribution highlighted an ultrafine and accumulation modes centered at about 40 nm and 200 nm, respectively. The TRCP level increases with vehicle speed and during the acceleration and deceleration phases. Roadside measurements in the urban environment confirm the presence of NEP in significant proportions, in both the accumulation and coarse modes. The chemical composition of NEP differs depending on the size mode: BWP mainly stem from the degradation of brake pad lining materials, while TRCP are a mixture of tire tread wear and re-suspended dust. The presence of Fe-rich particles nevertheless serves as a good indicator of the NEP contribution to PM at the roadside. Lastly, in considering the parameters influencing NEP emissions, a series of recommendations are offered in order to achieve a more sustainable mobility.

1. Introduction

Traffic emissions have been responsible for air quality degradation for many years. Atmospheric Particulate Matter (PM) has been cited as causing some 430,000 premature deaths per year in Europe (European Environment Agency, 2015), and road traffic contributes significantly to their emissions, particularly in urban areas (Padoan and Amato, 2018). Ultrafine particles (in the nanometer size range) have particularly harmful effects on human health, by virtue of penetrating into the deep lung (Stone et al., 2017) and blood vascular system (Geiser and Kreyling, 2010), thereby increasing respiratory and cardiovascular morbidity, as well as lung cancer mortality through the mechanisms of oxidative stress and inflammation (Pope et al., 2002; Sun et al., 2010; Valavanidis et al., 2008).

* Corresponding author at: 25 avenue François Mitterrand, 69500 Bron, Lyon, France.

E-mail address: asmabejii@gmail.com (A. Beji).

<https://doi.org/10.1016/j.trd.2020.102290>

Traffic-related particle emissions can be separated into exhaust emissions, resulting from incomplete fuel combustion and lubricant volatilization during the combustion procedure (Vouitsis et al., 2009), and non-exhaust emissions produced by brakes, tire and road surface wear, or by road dust resuspension (Thorpe and Harrison, 2008). Depending on the environment under consideration, exhaust and non-exhaust sources can contribute almost equally to total particle emissions from traffic (Harrison et al., 2001; Querol et al., 2004; Bukowiecki et al., 2010). However, as exhaust emissions controls have become more stringent, the relative contribution of non-exhaust emissions has increased commensurately (Kousoulidou et al., 2008; Van der Gon et al., 2013; Amato et al., 2014) and may now dominate in $PM_{2.5}$ (i.e. particles with an equivalent aerodynamic diameter $< 2.5 \mu m$) (Lawrence et al., 2016). These non-exhaust particles (NEP) have various sizes, shapes and chemical compositions (Grigoratos and Martini, 2014), depending on their origin (brake wear, tire wear, road surface wear, resuspension) or source-intrinsic parameters (e.g. brake and tire type, pavement texture).

The most abundant non-exhaust source is often assumed to be brake wear (Kwak et al., 2013; Grigoratos and Martini, 2015), with a contribution of up to 55% by wt. of the non-exhaust PM_{10} emissions near a major road in London (Harrison et al., 2012). Brake wear particle (BWP) emissions depend on many factors, including: a) the type of brake pad (low metallic, semi-metallic, non-asbestos organic pads), more specifically the lining material; b) the type of brake assembly (drum brakes, disc brakes); and c) the vehicle operating conditions, e.g. initial speed, deceleration and braking force (Garg et al., 2000; Hagino et al., 2016, 2015; Iijima et al., 2008, 2007; Sanders et al., 2003).

The emissions of tire-road contact particles (TRCP) constitutes another major NEP source (Kwak et al., 2013; Grigoratos and Martini, 2015), including the resuspension of road dust as well as the wear of both tires and road surfacing materials. These emissions are likely to change as a result of many factors, such as meteorological and traffic conditions, ambient particulate pollution, driving style, variations in tire composition and texture, and road surface characteristics (Lowne, 1970; Etyemezian et al., 2003; Dahl et al., 2006; Gustafsson et al., 2008; Hussein et al., 2008; Pirjola et al., 2010; Sjödin et al., 2010; Grigoratos et al., 2018; Park et al., 2018).

All these NEP are found not only in the coarse and fine fractions, but also in the ultrafine size range ($< 100 \text{ nm}$) (Dahl et al., 2006; Mathissen et al., 2011; Sjödin et al., 2010), particularly at high braking forces (Garg et al., 2000; Mathissen et al., 2011; Wahlström et al., 2010b). Several difficulties arise however when studying NEP due to a lack of standardized sampling procedures and measurement techniques, which leads to non-comparable results (Grigoratos and Martini, 2015). Moreover, many studies have focused on BWP emissions, whereas those targeting TRCP emissions are relatively scarce due to the high contribution of resuspended road dust, hence complicating application of the measurement and sampling methodologies (Grigoratos and Martini, 2014; Foitzik et al., 2018).

In this context, our initial goal is to determine the physical and chemical nature of BWP and TRCP, by means of implementing similar sampling and measurement methodologies that yield comparable results on the coarse ($1 \mu m < d < 10 \mu m$), fine ($100 \text{ nm} < d < 1 \mu m$) and ultrafine ($d < 100 \text{ nm}$) fractions. NEP emissions can be measured in different ways, namely: in the laboratory under controlled testing conditions (Pelkmans and Debal, 2006; Hagino et al., 2016; Park et al., 2018), on-board under semi-controlled testing conditions, and along the roadside by integrating the PM emissions from a wide array of vehicles and under different traffic conditions (Kwak et al., 2014; Q. Zhang et al., 2017). An original aspect of this work is studying NEP emissions under these three test conditions so as to draw conclusions on particle identification in various environments. BWP emissions have been studied by laboratory tests conducted on a chassis dynamometer using a common car of the French fleet, which entailed extracting new braking profiles from the ARTEMIS European driving cycles (André, 2004) and considering different parameters like vehicle speed and brake pad temperature. On-board measurements have been carried out on a test track to investigate TRCP emissions collected at the rear of a wheel, in considering a range of driving conditions and distances from the emission area. Lastly, roadside measurements, along a major French highway, allowed characterizing NEP in an actual urban environment and comparing them with previous findings under controlled and semi-controlled test conditions. In conclusion, through similar sampling/measurement methods and complementary test conditions, the factors influencing NEP characteristics are discussed and recommendations proposed in order to improve road mobility within the framework of sustainable development.

2. Materials and methods

2.1. Instrumentation

Particle size distributions were acquired by means of real-time measurements using three different instruments: an Electrical Low Pressure Impactor (ELPI™), a Fast Mobility Particulate Sizer (FMPS™), and an Optical Particle Counter (OPC Grimm™). The data are presented in this study as concentrations normalized by the integral of the particle counts. The ELPI™ (Dekati™, ref. Classic ELPI™) measures the number size distribution for particles with an aerodynamic diameter between 7 nm and 10 μm , at a time step of 1 s. This device operates at a flow rate of 10 $L \cdot min^{-1}$, with 12 size channels. For additional measurements of the ultrafine fraction ($< 100 \text{ nm}$), the FMPS™ (TSI™, ref. 3091) was used to measure electrical mobility diameters between 5.6 nm and 560 nm, at a time resolution of 1 s and a 32-channel size resolution; this instrument is equipped with a cyclone head (50% cut-off aerodynamic diameter = 1 μm) and operates at a sampled air flow rate of 10 $L \cdot min^{-1}$ and a sheath air flow rate of 40 $L \cdot min^{-1}$. It relies on an electrical mobility measurement technique associated with a low-noise electrometer for particle detection. For these two particle sizers, mass size distributions are calculated from the number size distribution, in considering the particles to be spheres with a density of 1 $g \cdot cm^{-3}$, not so far from the effective density of brake wear particles measured by Nosko and Olofsson (2017). Both devices had previously been calibrated by their manufacturers, and the similarity between normalized size distributions measured in parallel has been verified (Fig. S1). The main modes are well coinciding for the two measurements although there is an apparent

overestimation of particle counts in the nano-size range of ELPI, and therefore an underestimation of larger ones, which has already been reported and attributed to particle bounce (Virtanen et al., 2010; Leskinen et al., 2012). An Optical Particle Counter (OPC Grimm™, ref. EDM 1.108) is introduced to probe, on a complementary basis, the accumulation and coarse mode particles. This device outputs real-time measurements of particles with an optical diameter lying between 0.35 and 22.5 μm , 15 size channels, a flow rate of 1.2 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ and a step time of 6 s. The analyzer had been calibrated by its manufacturer using dolomite dust. Only number concentrations data from this instrumentation were used in this study.

For the chemical characterization step, atmospheric particles were collected on nickel Transmission Electron Microscopy (TEM) grids using a 3-stages cascade impactor (air flow: 28 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) with nominal cut-off sizes (i.e. aerodynamic diameters at 50% of collection efficiency) of 10, 1.0 and 0.1 μm . Individual particle analyses were performed by Scanning Electron Microscopy with Energy-Dispersive X-ray spectrometry acquisition (SEM-EDX). Several hundred particles per impaction stage were detected and analyzed using a JEOL 7100F FEG-SEM equipped with a transmitted electron detector and three ultrathin-window (30 mm^2) energy-dispersive X-ray detectors (Bruker XFlash 6/30), enabling the analysis of elements with an atomic number higher than boron ($Z \geq 5$). Volatile and semi-volatile particles are likely to vaporize in the high vacuum environment of the SEM and are not observed. Therefore, the data from the SEM-EDX are only for non-volatile metallic constituents. Spectral acquisitions were performed at 15 kV, 300 pA for 20 s. The resulting large databases (particle size, morphological parameters i.e. particle projected area and Feret diameters, and elemental composition) were then statistically analyzed by means of Hierarchical Ascending Classification (HCA), using the FactoMineR software, clustering particles with similar characteristics, i.e. of comparable origin.

2.2. Sampling and measurement strategy

2.2.1. Laboratory measurements

BWP emissions were studied in the laboratory on a chassis dynamometer (presented in Supplementary Information – Fig. S2). Measurements and sampling were conducted on the side of the vehicle, about 8 cm from the wheel, using a conical sampling head (46 cm in diameter) centered on the wheel rim. To obtain a cooling pattern similar to real-world conditions, the engine compartment was cooled by a blower discharging a large-diameter stream of air toward the vehicle, with a flow rate proportional to the speed of the roller. Considering this sampling design, collection aspiration efficiencies (η) were calculated using an empirical approach developed by (Baron and Willeke, 2001), in a turbulent regime ($\text{Re} > 4 \times 10^3$) and where the sampling inlet is oriented at an angle θ with respect to the air streamlines, using Eq. (1):

$$\eta = 1 + \left[\left(\frac{U_0}{U} \right) \cos\theta - 1 \right] \left[3\text{Stk} \sqrt{\frac{U}{U_0}} \right] \quad (1)$$

where U = inlet velocity, U_0 = flow velocity in the free-stream, Stk = Stokes number (calculated for a particle density of 1 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) and θ = angle between the sampling inlet and the air streamlines ($\theta = 53^\circ$ in our case). The calculated aspiration efficiencies (Table S1) are higher than 90% whatever the particle size and the simulated vehicle speed. The ELPI is directly connected in the continuity of the sampling head outlet by an 80 cm antistatic tube, without bend, so the loss of particles during this path between the sampling head and the ELPI is negligible. In parallel, the FMPS is connected to the side of the sampling head, using two 90° bends. Nevertheless, the fraction penetration in the bent section calculated according to Baron and Willeke (2001) is higher than 99% for particle diameters smaller than 300 nm (high detection limit of FMPS). In conclusion, the collection efficiency of BWP is higher than 90% whatever the particle size ($< 10 \mu\text{m}$) and the particle concentrations were then not corrected for this loss.

To avoid contamination from exhaust emissions, the emissions were extracted at the tailpipe and evacuated to the outside after filtration. Three braking profiles, derived from the ARTEMIS (Assessment and Reliability of Transport Emission Models and Inventory Systems) driving cycles (André, 2004), were created to facilitate the qualitative characterization of brake wear particle emissions: urban (maximum speed = 50 $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$), suburban (maximum speed = 70 $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$), and highway (maximum speed = 120 $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$). These profiles were designed to be representative of actual driving conditions in Europe (André, 2004), yet with the high braking frequencies necessary to generate a sufficient amount of braking particles for sampling and analysis (Khaldi and Nuel, 2017). They were performed by a same person. For these experiments, we used a light-duty vehicle (Renault Clio III, 1.6 i 16 V, 111 hp, one of the most widely sold models in France) which was equipped with semi-metallic brake pads (TRW 8200 432 336/32 336188 PES) and cast iron discs. Brake discs are traditionally made of grey cast iron with a pearlitic matrix (Cueva et al., 2003). Semi-metallic brake pads were purchased on the mass market and correspond to an intermediate price range. They are available in most EU countries (MSR, 2019). The brake temperature was monitored using an infrared temperature sensor (Texense, Ref: IRN2-V800-5-V2) positioned directly in front of the brake pads, 3 cm from the pad/disc contact surface.

2.2.2. On-board measurements

TRCP emissions (including the re-suspension of road dust and wear of both tires and the road surface) were studied under semi-controlled conditions on a test track (2.3 km long; max. speed: 140 $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$). The road surface of the test track is consisting of semi-coarse (0/10) asphalt concrete with medium macrotexture (0.82–1.25 mm texture depth) and microtexture (skid resistance of 49.1–56.1) levels. The constituent rocks of the aggregates used in the asphalt concrete include both igneous rocks of felsic composition (rhyolite) and metamorphosed igneous rocks (gneiss). The chemical composition of these rocks is typically 70–77% silica (SiO_2), 11–13% alumina (Al_2O_3) and K, Na, Ca Fe and Mg as minor elements. The tests were conducted under dry weather conditions ($T = 20\text{--}25^\circ\text{C}$ with 50%–80% humidity) and without significant wind ($< 20 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$). To preserve the same driving behavior

throughout the testing campaign, the same pilot/co-pilot team was used. Vehicle data (speed, speed variations, engine parameters, etc.) were recorded at a frequency of 10 Hz regardless of driving conditions. A trailer containing the scientific instrumentation, including two power generators, was hitched. The inlet of the TRCP sampling probe was placed in the axis of the wheel 15 cm behind the tire and 7 cm from the ground (Fig. S2).

As for the laboratory experiments on a chassis dynamometer, the collection aspiration efficiencies (η) were calculated using an empirical approach developed by (Baron and Willeke, 2001) using Eq. (1) ($\theta = 75^\circ$ in this case). The calculated aspiration efficiencies (Table S2) are close to 100% for submicron particles (i.e. for the large majority of particles by number) whatever the speed of the vehicle (including when the vehicle is still for background measurement). For coarser particles (5–10 μm), these efficiencies are slightly less good, especially for 10 μm particles (65.2% in average). However, the relative evolution of this efficiency for a particle size as a function of vehicle speed is $\approx 10\%$, which is relatively low, that is why experimental particle concentrations have not been corrected for the aspiration efficiency. The influence of tubing on measured number concentrations was investigated prior to the sampling campaigns. The tubing used to convey particles is a 5 m long antistatic hose with an inner diameter of 8 mm. The data showed that the particle loss amounts to 1.5%/m and that it is homogeneously distributed between fine and coarse particles (between $< 1\%$ and 3% variation in the ratio between fine and coarse concentrations). Therefore, the particle concentrations were not corrected for this loss.

Background concentrations were obtained when the vehicle was idle, facing the wind. To assess NEP dispersion, measurements were also performed at the edge of the test track using the same instrumentation. The sampling points were located at 0.45 and 3.0 m from the driving lane and 0.45 m from the ground. The vehicle was fitted with summer tires (Michelin™ Energy Saver, 185/60 R 15 88H) purchased in the mass market. They have asymmetrical structures with three straight grooves that run around the center of the silica-based rubber tread.

2.2.3. Roadside measurements

Additional measurements and sampling were carried out at the roadside, along the A43 motorway near Lyon, France. To provide a representative braking situation, the measurement site was located at the “Saint Quentin Fallavier” toll plaza, offering a traffic-influenced site (approx. 81,000 vehicles/day) exempt from industrial emissions with an urban atmospheric background. The instrumentation was set up in March 2017, downwind a few meters from the road, under the direct influence of road traffic emissions. Sampling and measurement heads were installed at the top of a 2-m high mast, so as to represent the air inhaled by humans. During this measurement campaign, the same instruments and sampling techniques used during laboratory and test track experiments were implemented, thus yielding comparable results.

3. Results and discussion

3.1. Brake wear particle (BWP) emissions

3.1.1. Particle size distribution, shape and chemical composition

The BWP size distribution is variable and may depend on many factors. The effect of repetitive braking with the same force during urban braking profiles was investigated first. Fig. 1 shows the evolution of this number size distribution during two successive urban profiles (about 900 s of continuous braking events). During the first profile (Urban 1 section), a bimodal distribution is observed with an accumulation peak centered at approx. 200 nm and a coarse peak at 2 μm . The accumulation mode is most certainly generated by mechanical friction, while coagulation processes result in the coarse mode formation. Consequently, this coarse mode is in all likelihood essentially formed by agglomerated wear particles. As braking events accumulate, the particle size distribution evolves

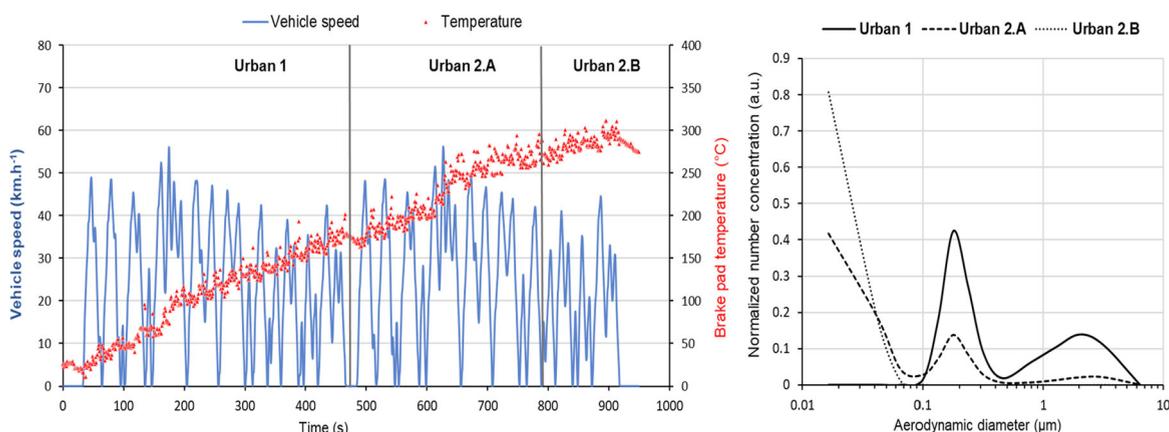


Fig. 1. Evolution of brake pad temperature during two successive urban profiles (left) and mean number size distributions of BWP after the removal of atmospheric background for the corresponding profile periods (right).

into an additional emission of ultrafine particles (Fig. 1, Urban 2.A section) and ultimately results at the end of the second profile (Urban 2.B section) in a unimodal distribution with a peak at a diameter less than 30 nm. Nanoparticle emissions were already observed when increasing the braking force at high vehicle speeds (Namung et al., 2016, 2017), but not with a constant braking force. Continuous braking events produce an increase in the friction surface temperature, as indicated by the increase in brake pad temperature (Fig. 1). At a threshold temperature (about 250 °C), the dual processes of brake pad thermal degradation and volatilization occur, and it can reasonably be assumed that this sequence leads to the abundant formation of nanoparticles by nucleation and condensation processes. This threshold temperature, associated with a significant change in BWP size distribution, has been confirmed for the three braking profiles studied in the next section and most likely depends on both the brake pad characteristics and temperature measurement techniques (Nosko and Olofsson, 2017).

The chemical composition of braking systems provides a good indication of the origin and formation processes of all these brake wear particles. Brake pads have a complex chemical composition that drastically varies depending on market price and manufacturer (Von Uexküll et al., 2005). The great diversity of pad compositions has already been highlighted in the literature, although certain elements considered as tracers for brake wear such as iron, copper or barium are more often mentioned (Garg et al., 2000; Sanders et al., 2003; Birmili et al., 2006; Thorpe and Harrison, 2008; Wahlström et al., 2010a; Pant and Harrison, 2013; Grigoratos and Martini, 2014; Hagino et al., 2016). Elemental maps of the brake pads used in our experiments have underscored the heterogeneous elemental distribution at the micrometric scale (Fig. S3): some areas feature iron-rich components, while others are mainly composed of carbonaceous materials or mixed carbonaceous/metal agglomerates (C, O, Al, Si, S, Fe, Cu, etc.). This elemental distribution heterogeneity within the pad will probably generate a wide diversity of BWP, depending on the formation mechanism and pad area involved.

The cluster analyses from SEM-EDX data result in 7 clusters for BWP, whose names start by BW (Table 1). As expected, the individual BWP analysis shows a great diversity in chemical composition depending on the size modes considered. For the coarse mode, most BWP (BW-C3 type, with a relative abundance of P = 76%) form a complex mixture of carbon, oxygen and iron, with copper also being contained to a lesser extent and aluminum and silicon as minor elements. Generated by friction mechanisms and aggregation processes, these particles display Cu contents comparable to brake pads (i.e. 6.4% vs. 5.3%, respectively) as well as an agglomerated shape (see Fig. 2). 17% of coarse particles (BW-C4 type) are iron-rich but do not contain copper. The absence of iron concomitants coupled with a carbon deficit would suggest disc wear as their likely source. Lastly, a small proportion of particles from this coarse mode is carbonaceous particles also containing both iron and copper (BW-C1, P = 5%), or particles containing in Al (BW-C2, P = 2%). This would reflect either an origin to the carbon-based materials of the brake pads (including graphite, rubber and organic fibers) or, more rarely, vermiculite and other inclusions enriched with aluminum and iron. For the accumulation mode, most BWP (BW-A2 and BW-A3, P = 71%) are carbonaceous particles also containing iron to a varying extent (10.3–23.4 wt%) and copper in a less extent. They also contain aluminum and silicon as minor elements. Their chemical compositions, which are quite similar to those of the brake pads introduced, exclude a brake disc origin and are nearly exclusively composed of iron. In addition, 29% of BWP from this accumulation mode (BW-A1, Table 1) are carbonaceous, while containing nitrogen and sulfur as minor elements. Mainly associated with a spherical shape (Fig. 2), they probably stem from the degradation of the carbonaceous areas of brake pads. BWP of the nucleation mode (< 100 nm), formed from gaseous precursors, are too small to emit a signal detectable by SEM-EDX; however, when considering the chemical composition of brake pads and discs, it can reasonably be assumed that the majority of these BWP are carbonaceous, with carbon being among the less refractory elements in braking systems. A significant fraction of these nanometric particles might also be metal-rich (Liati et al., 2019).

All these data from a vehicle equipped with semi-metallic brake pads clearly show that BWP are primarily the result of brake pad degradation (i.e. chemical and mechanical breakdowns) and not due to disc wear, except for a small fraction (17%) of coarse particles. Most BWP contain Fe (Table 1), hence iron, as a major element at the particle scale, can be considered as a tracer for BWP in the absence of other anthropogenic sources for this element. In the case of semi-metallic and non-asbestos organic brake linings, iron powder and steel wool are the major sources of iron (Thorpe and Harrison, 2008). For vehicles equipped with low-metallic brake pads, the brake disc or drum may be the main contributors of Fe-containing particle emissions (Sanders et al., 2003). In this latter case, Hulskotte et al. (2014) found that 70% of brake wear originates from the discs and only 30% from brake pads. Several other elements are proposed in the literature as tracers for BWP, e.g. antimony, barium, lead or zinc (Iijima et al., 2007; Charron et al., 2019). Their identification requires more sensitive yet global analytical techniques, which prove to be ineffective for individual particle analysis.

3.1.2. Influence of braking force and brake pad temperature on BWP emissions

The effect of braking intensity on BWP emissions has been studied using three driving profiles that differ according to the braking forces applied by the driver (urban, suburban and highway, see Fig. S4), associated with maximum speeds of 50, 90 and 120 km.h⁻¹, respectively. Fig. 3a, 3b and 3c show the temporal evolution of the size distribution of BWP emissions across various time intervals after the starting point of each test profile. These real-time measurements of number concentrations indicate that BWP emissions are not systematic for each brake use, and peak emissions are intermittently observed. PM resulting from brake wear likely occurs mainly as condensed nuclei and growing particles that partially stick to the available surfaces, including the disc (Augsburg et al., 2011). This freshly-generated fraction could either be discharged by the air stream used for cooling the braking system or trapped for an indefinite period of time, thus explaining sporadic separation from the braking system surface. Regardless of braking profile, the BWP size distribution is similar with a highly dominant mode centered at 200 nm and a second highly tenuous mode centered at 10 nm. Nevertheless, the BWP concentration clearly depends on the braking profile being applied. On average, between 200 and 300 s after the braking profile starting point, number concentrations of 2.7·10³, 2.0·10⁴, and 1.0·10⁵ cm⁻³ were observed for the urban,

Table 1

Mean diameter (Dm, in μm) and mean elemental composition (wt%) for particles emitted from brake wear and tire-road contact. The number of particles analyzed (n) by SEM-EDX and the relative proportion (P) of the various particle types are indicated for each size mode. Only those elements with a mean concentration of at least 0.8% are reported.

	Brake Wear (BW) particles							Tire-Road Contact (TRC) particles							
	Accumulation mode (A) (n = 612)			Coarse mode (C) (n = 195)				Accumulation mode (A) (n = 274)			Coarse mode (C) (n = 360)				
	BW-A1	BW-A2	BW-A3	BW-C1	BW-C2	BW-C3	BW-C4	TRC-A1	TRC-A2	TRC-A3	TRC-C1	TRC-C2	TRC-C3	TRC-C4	TRC-C5
Dm	P = 29% 0.16	P = 25% 0.21	P = 47% 0.52	P = 5% 2.16	P = 2% 2.62	P = 76% 2.61	P = 17% 2.58	P = 18% 0.64	P = 64% 0.37	P = 19% 0.87	P = 21% 1.95	P = 6% 1.42	P = 19% 1.76	P = 14% 1.78	P = 40% 1.48
C	76.8	64.1	41.5	54.7	18.1	21.1	17.1	39.9	69.6	37.2	33.9	47.7	29.6	40.1	45.4
N	2.3											15.2			2.9
O	18.1	22.4	28.5	32.6	35.7	29.7	26.6	43.9	27.2	29.1	45.0	30.8	29.8	39.7	23.1
Na											1.4		1.5	1.3	14.1
Mg														1.4	
Al		0.8	1.0		17.1	1.8		2.7			4.2			1.9	
Si		1.1	1.3	1.2		1.9	1.5	9.5	1.4	1.3	11.8	1.3	1.1	4.8	
S	1.8			1.8											
Cl															
K											1.7				12.0
Ca														4.6	
Fe		10.3	23.4	8.7	25.2	38.3	53.8	1.3		31.1		2.5	35.5	3.9	
Cu		1.2	3.6	0.8	3.2	6.4									

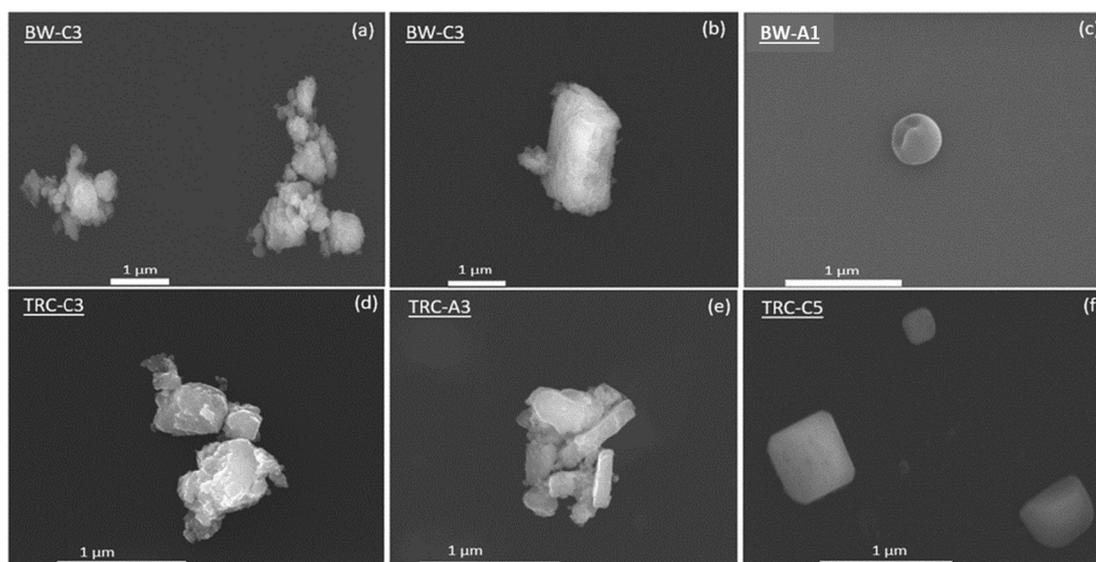


Fig. 2. Typical morphologies of brake wear (BW) and tire-road contact (TRC) particles: agglomerated (a), flaky (b), spherical (c), agglomerated (d), agglomerated (e), angular (f). The identification of these particles (top left of each SEM image) corresponds to the particle types in [Table 1](#).

suburban and highway profiles, respectively. In sum, stronger braking forces lead to the generation of BWP with the same mean size (near 200 nm), yet in higher quantities.

Brake pad temperatures corresponding to the size distributions presented in [Fig. 3a](#), [3b](#) and [3c](#) are on average 120°, 170° and 220 °C, respectively. These temperatures, typically encountered during normal braking under actual driving conditions ([Garg et al., 2000](#)), lie below the point where nanometric particle generation is observed. However, if the number of times applying the brakes were to be drastically increased, like during the highway type experiment, then the temperature would increase to 400 °C after 500–600 s and the BWP size distribution would change significantly ([Fig. 3d](#)), with a strong emission of nanoparticles centered around 10 nm. Previous studies also reported that the size distribution when braking occurs at a vehicle speed of around 120 km.h⁻¹ displays a maximum at approx. 11 nm ([Mathissen et al., 2011](#); [Kwak et al., 2014](#)). Although such temperatures are not commonly observed during actual driving, these results do confirm our previous assumption of a brake pad temperature threshold above which ultrafine BWP (core mode centered at about 10 nm) are generated in great numbers regardless of the braking force. This threshold differs according to the braking profile under consideration and, therefore, according to the braking forces applied: it equals approx. 250°, 300° and 350 °C for urban, suburban and motorway profiles, respectively ([Fig. S5](#)). Of course, these thresholds probably depend on the type and composition of the brake pads used. These values are therefore specific to a semi-metallic brake pad and with a temperature measurement methodology close to the one used here.

3.2. Tire-road contact particles (TRCP)

3.2.1. Particle size distribution, shape and chemical composition

The formation of ultrafine TRCP has already been reported in the literature, with diameters of 30–60 nm and less than 30 nm for studded and non-studded tires, respectively ([Dahl et al., 2006](#); [Sjödin et al., 2010](#); [Foitzik et al., 2018](#)), along with the emission of a coarse fraction ([Kwak et al., 2013](#); [Sjödin et al., 2010](#); [Hussein et al., 2008](#)). In this study, the vehicle used was fitted with summer tires. At a constant vehicle speed anywhere in the range from 50 to 90 km.h⁻¹, the TRCP number size distribution after background removal is bimodal ([Fig. 4a](#)), with a distinct ultrafine mode centered around 30–60 nm and a more minor accumulation mode centered around 200 nm. The mass size distribution is also bimodal, with an accumulation mode centered at 300 nm and a major coarse mode centered at 2–4 μm ([Fig. 4a](#)). The particle diameters at which these emission modes are centered do not depend on vehicle speed, but their relative proportional values vary with it ([Fig. 4b](#)). The TRCP-to-background number concentration ratio is close to one for submicron particles (on average, 1.44 and 1.65 for the 10–100 nm and 100 nm – 1 μm size ranges, respectively), and it only increases slightly with vehicle speed. These TRCP emissions consequently give rise to just a limited change in the submicron fraction of the atmospheric aerosol at the rear of the wheel for ambient concentrations commonly found in European urban environments (7,100 particles.cm⁻³ including a very large fraction of ultrafine particles and 25–30 μg.cm⁻³ dominated by particles from the accumulation and coarse modes). In contrast, the TRCP-to-background number concentration ratio is higher for the 1–10 μm size range ([Fig. 4b](#)) and increases substantially with vehicle speed, up to approx. 5.7 at 90 km.h⁻¹. This finding clearly highlights an increase in the proportion of coarse TRCP at high speed, i.e. with more turbulent air streams and shear stresses developing at the tire-road pavement interface. A significant change thus occurs in the supermicron fraction of the wheel rear atmospheric aerosol due to TRCP emissions.

The evolution of the TRCP-to-background number concentration ratios vs. vehicle speed (α , in km.h⁻¹) can be fit in the

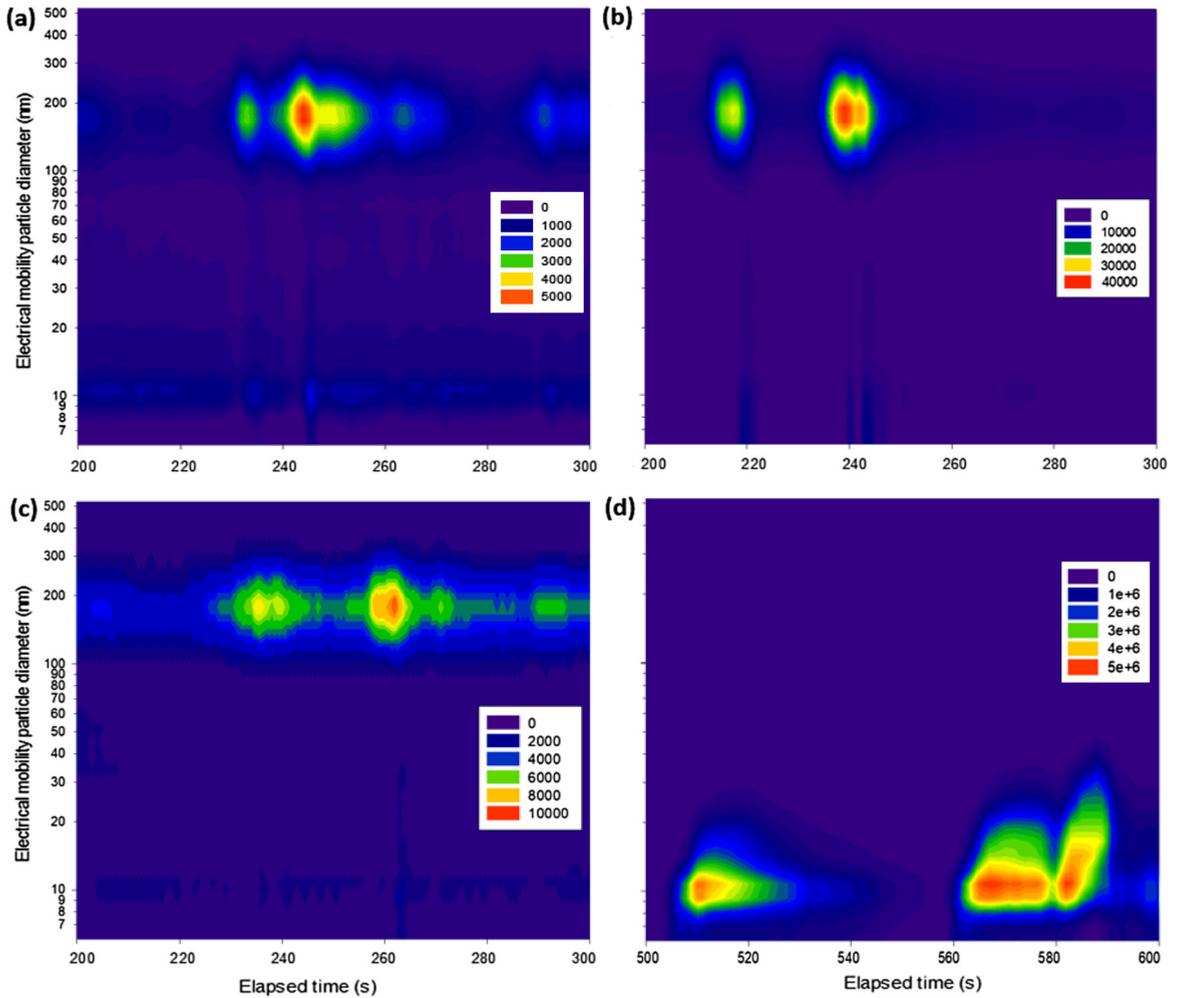


Fig. 3. Temporal evolution of the size distribution of BWP emissions for the (a) urban, (b) suburban, (c) highway braking profiles 200 s after the profile starting point, and (d) for the highway braking profile 500 s after the starting point. All concentrations are given in $\#.cm^{-3}$.

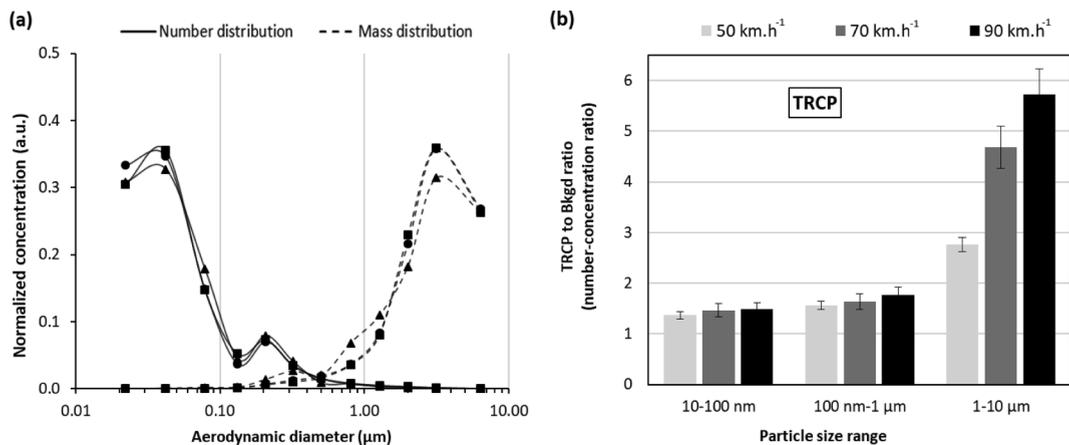


Fig. 4. Normalized number and mass size distributions of TRCP after background removal (a) and TRCP-to-background (Bkgd) concentration ratios (b) in considering the 0.01–10 μm particle size range (aerodynamic diameters). The error bars account for standard errors calculated over the dataset from five successive tests.

0–90 km.h⁻¹ range by use of an exponential law, as follows:

$$\frac{TRCP}{Bkgd} = 1 + \exp(A\alpha) \quad (2)$$

where Bkgd is the background number concentration for the day of measurements and “A” an empirical proportionality factor. The following values with the associated coefficient of determination (r^2) were obtained for the different size ranges: $(A, r^2)_{10-100nm} = (0.0050, 0.92)$, $(A, r^2)_{100nm-1\mu m} = (0.0070, 0.93)$, $(A, r^2)_{1-10\mu m} = (0.0204, 0.99)$, the latter being semi-quantitative considering the lower collection efficiency of particles above 5 μm (Table S1). This result and previous research (Etyemezian et al., 2003; Dahl et al., 2006; Hussein et al., 2008; Gustafsson et al., 2008; Foitzik et al., 2018) serve to confirm that driving conditions, including speed, should not be ignored in the strategies implemented to reduce NEP emissions from road traffic.

In order to better understand the origin of TRCP, further information about the chemical composition of the tire used was firstly made. The elemental composition of the tire surface essentially consisted of carbon and oxygen. Si, S, Zn, Fe and Ca were present as other major elements, i.e. ca. (in wt%): 14%, 5%, 4%, 2% and 2% of the remaining, respectively. Al, Na, Cl, K and Mg were present as trace elements (i.e. less than 2 wt% of the total, once C and O have been discarded) or concentrated in localized areas. The tire surface was mostly amorphous with Si or Fe-enriched spots or inclusions. The shapes of inclusions were varied, ranging from spherical to cylindrical or highly amorphous.

The cluster analyses of data from SEM-EDX result in 8 clusters for TRCP, whose names start by TRC (Table 1). As observed for BWP, the TRCP chemical composition differs by size mode. Accumulation mode particles were mostly carbonaceous, containing silicon as a minor element (64%/TRC-A2). 18% of them (TRC-A1) were mixed carbonaceous-aluminosilicate particles and 19% (TRC-A3) were mixed carbonaceous/Fe-rich particles, which is consistent with a mixture of road surface dust and tire components. Carbon is the main component of asphalt binders but also of tire treads. Silicon, found in high quantities in some tire formulations, is used in tire reinforcing filler materials (up to 66% in superficial micrometric fibers). These materials also include iron and zinc as minor components (Adachi and Tainosho, 2004; Camatini et al., 2001; Gustafsson et al., 2008). The relative stability of zinc content in tires makes this trace element a common tracer of tire wear emissions (Counsell et al., 2004; Davis et al., 2001), but it is not sufficiently present in the TRCP to be detectable at the particle scale by SEM-EDX. For the coarse mode, 40% of TRCP were mixed carbonaceous/salt (containing NaCl) particles, most likely re-suspended sea-salt particles (Table 1/TRC-C5) which are expected due to the presence of the Atlantic Ocean coast 20 km southwest of the test track and predominant southwest winds during our experiments. Approximately 20% of TRCP were aluminosilicates containing K and Na as minor elements (TRC-C1), which are terrigenous particles stemming from dust resuspension. 14% of coarse TRCP (TRC-C4) consist of aluminosilicate particles that also contain Na, Mg, Ca and Fe. The iron content in 19% of TRCP (TRC-C3) (35.5 wt%) is too high to correspond to mineral dust, hence these particles are probably iron-rich from brake or tire wear potentially mixed with terrigenous dust on the road surface (the iron content of the metal inclusions apparent on the surface of the tire and brake pads exceed 65% and 90% by mass, respectively). Pavements normally have a rocky ballast, which result in wear particles composed of minerals (Lindgren, 1996) dominated by elements such as Si, Al, K, Na, Ca, Fe and Mg as well as other minor components like titanium (from < 0.1% to 33%). All these observations suggest that a high proportion of coarse TRCP are re-suspended particles.

3.2.2. Influence of acceleration and deceleration on TRCP emissions

As traffic intensifies, both accelerations and decelerations can exert a significant impact on TRCP emissions. As such, strong TRCP concentrations were recorded for both the accumulation and coarse modes during acceleration/deceleration cycles (Fig. 5). Although the increase in TRCP-to-background number concentration ratios was close to that during the mildest accelerations, these ratio values rapidly increased above 2.45 m.s⁻²: TRCP concentrations measured at 3.10 m.s⁻² exceeded by a factor of close to 12 those measured at 2.30 m.s⁻² (Fig. 5). TRCP emissions were not constant during the accelerations: the strongest accelerations (i.e. > 2.50 m.s⁻²) were actually characterized by an initial maximum in number concentrations containing all the previously identified modes (i.e.

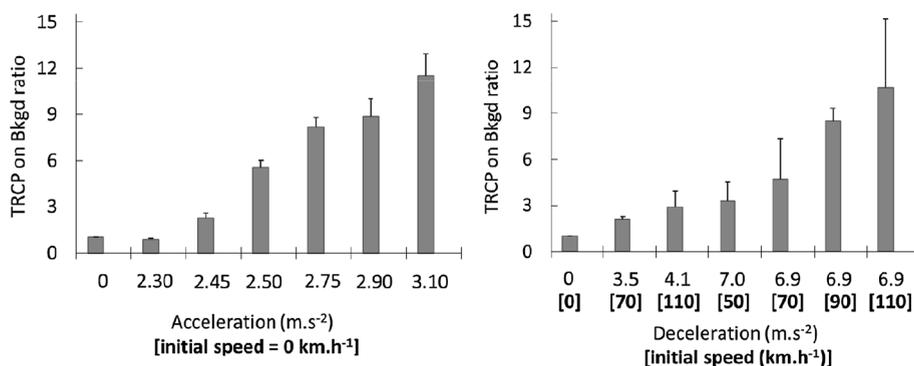


Fig. 5. Evolution of TRCP-to-background (Bkgd) concentration ratios in considering the 0.35–10 μm size range of optical diameter for increased acceleration (left) or deceleration (right) powers. The error bars account for standard errors calculated over the dataset from five successive tests.

ultrafine, 55–60%; accumulation, 3–10%; and coarse, 10–15%), followed by a sudden and sharp increase in particles from the ultrafine mode (85–95% of total measured particles). This sequence resulted in significantly smaller mean diameters than those obtained for constant-speed driving or during small accelerations, i.e. < 100 nm vs. 150–340 nm, respectively. The pronounced increase in ultrafine mode level probably accounted for differing generation mechanisms, e.g. tire wear at higher temperature or associated with a more intense road dust fragmentation.

For decelerations, the TRCP concentration increased with both braking intensity (Kim and Lee, 2018; Lee et al., 2013) and speed at the start of braking (i.e. with braking power) (Fig. 5). For instance, at similar deceleration rates ($6.9\text{--}7.0\text{ m.s}^{-2}$) experienced at initial speeds of 50 km.h^{-1} and 110 km.h^{-1} , the TRCP-to-background number concentration ratios calculated over the $0.35\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ range rose by a factor of about 3, thus corresponding to a threefold increase in TRCP emissions since the background remains relatively constant during the tests. Unlike accelerations and despite the predominance of submicron particles, the proportion of coarse particles climbed significantly, from 16% to 33%.

Let's finally note that BWP emissions are most likely to account for a small proportion of TRCP concentrations: this is estimated from changes in the concentration ratio < $1\text{ }\mu\text{m}$ to > $1\text{ }\mu\text{m}$ to be around 10% between measurements at rear of the tire and a few centimeters downstream of the brake system. After emission, BWP are rapidly incorporated into the cloud of resuspended particles and then removed by the airflow downstream of the vehicle. However, the calculated percentage is only a lower limit. It is, indeed, not currently possible to make a strict distinction between direct emissions of BWP and those resulting from resuspension.

In sum, compared to constant-speed traffic, accelerations and decelerations significantly raise TRCP and BWP emissions. Traffic fluidization should therefore be adopted as an imperative objective during measurement campaigns aimed at developing sustainable mobility.

3.2.3. Dispersion of TRCP at various distances from the driving lane

To assess the dispersion of BWP and TRCP, additional measurements were recorded at the edge of the test track, 0.45 and 3.0 m from the driving lane, thus from the TRCP measurement point when the vehicle passes in front of the roadside instrument. Measurements corresponding to the vehicle passing in front of the instrument (called “sample”) were extracted and compared to the atmospheric background (i.e. measured near the test track when the vehicle is idle with its engine turned off). These “samples” incorporate the background, NEP (BWP + TRCP) and exhaust particle emissions. Interestingly, for ambient concentrations commonly found in European urban environments (i.e. $7,100 \pm 800\text{ particles.cm}^{-3}$, or $25\text{--}30\text{ }\mu\text{g.m}^{-3}$), the sample-to-background concentration ratios recorded at 0.45 and 3.0 m from the edge of the test track (Fig. 6) were close to one another and did not vary significantly with vehicle speed. For the coarse fraction ($1\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$), whose contribution of fresh exhaust emissions can be considered negligible in light of their submicron size (Li et al., 2018; Lu et al., 2012), NEP emissions accounted for an average increase of 55% and 15% in the number concentration of background particles at 0.45 m and 3.0 m, respectively. In considering that there is no BWP emission at constant speed (i.e. without brake application), the decrease in the NEP so in the TRCP concentrations observed between the rear of the tire (Fig. 4) and 0.45 m from the driving lane (Fig. 6) demonstrates here that the TRCP were largely removed from the immediate vicinity of the driving lane (i.e. 0.45 m), most likely through deposition of the coarser particles and rapid dilution in incoming air during turbulent dispersion. The decrease in TRCP number concentration with increasing distance from the road is more

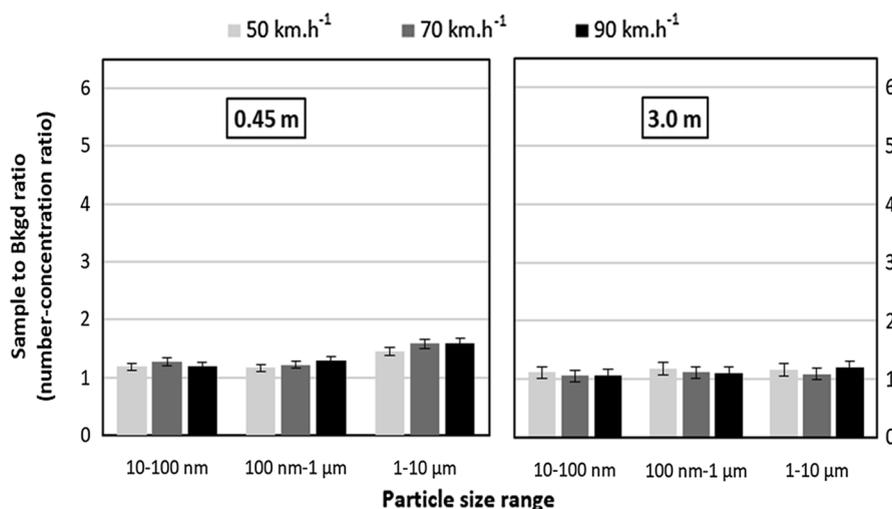


Fig. 6. Sample-to-background (Bkgd) concentration ratios measured at the edge of the test track at an increasing distance from the driving lane (0.45 and 3.0 m) in considering the $0.01\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$ particle size range (aerodynamic diameters). The error bars account for standard errors calculated over the dataset from five successive tests.

pronounced at higher speeds: for the 1–10 μm fraction, the TRCP-to-background ratios were strongly correlated with vehicle speed (Fig. 4), while the sample-to-background ratios at 0.45 m and 3.0 m from the driving lane remained for the most part unchanged (Fig. 6). This finding underscores the increased turbulence in the mixing of air masses around the vehicle, thus resulting in higher dilution and dispersion rates, which ultimately counteract the TRCP concentration step-up in back of the wheel with vehicle speed. TRCP emissions from a single vehicle do not therefore contribute to a greater increase in PM level within the roadside atmosphere. However, a constant traffic flow would promote chronic impregnation of the roadside atmosphere with freshly emitted TRCP and/or more evolved particles (i.e. mixtures of exhaust and non-exhaust particles that have undergone one or more deposition, alteration and re-suspension cycles).

3.3. Implications for air quality in urban environments

To the best of our knowledge, no studies have sought to compare the micro-characteristics of particles collected both in an urban environment and during laboratory experiments conducted on brake wear and tire-road contact emissions. Many studies however have focused on ambient PM measurements in the urban environment, close to roadways, in identifying potentially high particulate levels from road traffic. The contribution of non-exhaust emissions to roadside PM concentrations, as generally evaluated from trace metals, is highly variable according to the studies, from a few to several tens of percent (Cahill et al., 2016; Charron et al., 2019; Jeong et al., 2019; Lawrence et al., 2016). This variability can be explained by the distance from the roadside, with a reduction of up to about 40% of the particle number concentration at a distance of 10 m, but more likely by the driving mode, local topography and weather conditions (Kumar et al., 2014; Oakes et al., 2016; X. Zhang et al., 2017).

PM mass concentrations measured during our experiments at a toll plaza on a heavily-trafficked motorway, with stop-and-go traffic conditions, exhibit a large submicron particle fraction (PM1 counts for 75% of PM10). The mean PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations were of approx. 22.5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 26.7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and 30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. These values are close to the local urban background measured by the air quality monitoring network over the same period at about 20 km away (daily mean PM_{2.5} and PM₁₀ values of 27 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and 33 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively). This finding demonstrates the relatively low impact of direct traffic emissions from the road adjacent to the measurement site on PM mass concentrations, as expected by our previous experiments on test tracks at variable distances from the driving lane (Section 3.2.3). Another explanation lies in both the width of the toll plaza (some 120 m for 32 gates) so the far distance between the emission and measurement points and the smooth topography with no buildings in the near field, which favors higher dispersion of local emissions. Roadside studies systematically showed a rapid decrease in pollutant levels with increasing distance from the roadside (Cahill et al., 2016; Enroth et al., 2016; Oakes et al., 2016). The concentration gradient is variable and depends strongly from the air mass dynamics. For example, Enroth et al. (2016) observed half-decreases in PM1 concentration ranging from 3 m to 75 m from the highway depending on the environment considered, which can lead to roadside PM concentrations relatively close to those of the urban background. Thus, the PM collected here is considered to be representative of urban particulate matter, whose overall emissions from the entire dense urban road network certainly make a significant contribution.

The number size distribution is bimodal (Fig. S6) with one mode at a diameter less than 30 nm (nucleation mode) and another at 100–200 nm (accumulation mode). The finer mode corresponds to nanoparticles freshly formed from gaseous precursors, generally mainly consisting of volatile organic, nitrogen and sulfur compounds; it may stem from regional particle nucleation but also from traffic exhaust emissions or else include NEP (Agudelo-Castañeda et al., 2018; Enroth et al., 2016; Jeong et al., 2015). The mass size distribution is also bimodal (Fig. S6) with maximum concentration around 0.4–0.6 μm and above 3 μm . The coarse mode, which is more abundant than the finer one, may include a significant proportion of NEP, which notably would fit with the non-exhaust coarse particles observed during our laboratory and test track experiments (Fig. 1 and Fig. 4) and has been reported in the literature (Harrison et al., 2012).

In recognizing the absence of industrial iron sources at the regional scale, the presence of Fe-rich particles is a good indicator of the contribution of non-exhaust emissions to ambient PM levels in the urban environment, as already observed (Achad et al., 2013; Bucko et al., 2011; Charron et al., 2019; Sanderson et al., 2016; Weinbruch et al., 2014). The proportion of Fe-containing particles at the studied site is relatively high, i.e. around 60% of analyzed particles for the coarse fraction (aerodynamic diameter > 1 μm). This proportion is lower (by about 10% among the analyzed particles) for the submicron fraction, which is essentially composed of carbonaceous particles. These Fe-containing particles are basically iron oxide particles enriched to a various degree in carbon (Table S2); most of them also contain silicon in low amounts, owing to the NEP collected from brake wear and tire-road contact during our experiments (Table 1). About 58% of the coarse Fe-containing particles (FeR-C1) consist primarily of iron oxides, and only 23% of the coarse Fe-containing particles (FeR-C2) are aluminosilicates, enriched in Ca and Fe (Table S2). All these coarse Fe-containing particles are mostly angular and typically consist of aggregates, which suggests the presence of a friction production mechanism. In addition, when normalized to C content, the chemical composition of FeR-C1 and FeR-C2 particles approximates that of commercial brake pads with high (> 5%) and low (< 5%) Fe content, respectively. Ba and/or Sb, also present in brake emissions (Sanderson et al., 2016; Gietl et al., 2010; see Fig. 7), are sometimes detected as minor elements. In sum, Fe is a ubiquitous element in urban areas and, besides local sources (traffic, home heating, waste incineration, etc.), the long-range transport of both mineral dust and anthropogenic particles may contribute to Fe concentrations at the urban scale, especially for fine and ultrafine particles. However, in considering Fe-rich particle abundance as an indicator of the presence of NEP in the coarse PM fraction, our results suggest that for these supermicron particles, non-exhaust emissions contribute significantly to PM levels in urban environments.

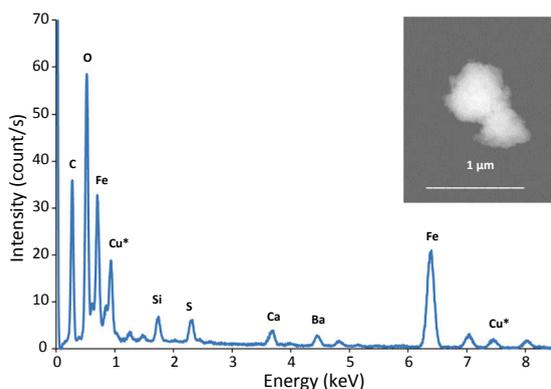


Fig. 7. SEM image and EDX spectrum for a typical Fe-containing particle collected along the roadside and classified in the FeR-A1 cluster (*: Cu is from the grid holder).

4. Conclusion and recommendations

In conclusion, the testing of three distinct environments (controlled in the laboratory, semi-controlled with a test track and in an actual urban environment) using the same instrumentation, sampling protocol and data processing methodology has made it possible to obtain complementary results on NEP. To summarize, for urban and suburban driving conditions, the emission of ultrafine BWP (< 100 nm) is low in comparison with particles emitted in the 100–200 nm range (accumulation mode) and 2.5–4 μm range (coarse mode) due to the limited increase in brake pad temperature. The elemental composition of these BWP clearly indicates that over 70% of them are due to brake pad wear. Although tire and pavement wear generates ultrafine particles, it is mainly the supermicron fraction of TRCP emissions that alters the composition of the atmospheric background noise. Most TRCP associated with the accumulation mode stem from tire wear, whereas a large proportion of the coarse TRCP consist of re-suspended road dust, as well as more evolved particles originating from the tire, brake and road surface wear. BWP and TRCP generated under controlled and semi-controlled conditions have thus been extensively characterized; moreover, particles with similar characteristics (size, morphology and chemical composition) have been detected along the roadside, thereby highlighting the real impact of NEP on urban air quality.

Information gleaned on the key parameters controlling NEP emissions can be used to issue recommendations intended to reduce non-exhaust emissions and improve sustainable mobility. Among the parameters tested, BWP emissions and TRCP levels markedly increase with both speed and speed variations. Accordingly, limiting driving speeds to $70 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ and/or smoothing traffic flow would help reduce NEP emissions. This goal can be achieved without any excessive investment, simply by means of various strategies typically implemented to improve driving safety or reduce exhaust emissions (through speed limit monitoring, road space rationing, congestion pricing, etc.). Eco-driving practices, combined with a dedicated infrastructure that reasonably limits speed and both the intensity and frequency of speed variations, are particularly able to reduce NEP levels in the near-road field.

TRCP emissions are conditioned locally by the degree of contamination and chemical composition of the dust deposited on the pavement (including the recycling of exhaust and non-exhaust emissions). This approach necessitates on-board and roadside devices capable of detecting situations prone to non-exhaust emissions and warning drivers to adapt their speed. Moreover, given that the chemical composition of NEP is correlated with the composition of both brake pads and tires, making progress in the composition of these pads and in tire tread toward less toxic and more environmentally-friendly materials would be a positive step.

CRedit authorship contribution statement

A. Beji: Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Visualization, Writing - original draft. **K. Deboudt:** Conceptualization, Supervision, Validation, Visualization, Writing - review & editing. **S. Khardi:** Conceptualization, Funding acquisition, Methodology, Resources, Project administration. **B. Muresan:** Conceptualization, Methodology, Formal analysis, Visualization, Writing - review & editing. **P. Flament:** Validation, Writing - review & editing. **M. Fourmentin:** Investigation, Resources. **L. Lumière:** Investigation, Resources.

Acknowledgements

This study was funded by ADEME (French Environment and Energy Management Agency) through the “Physical Characterization of the Non-Exhaust Particle Emissions by Road Vehicles” project (or Captatus) (grant number: 1566C0016). In particular, the authors gratefully acknowledge L. Gagnepain with ADEME for fruitful scientific exchanges. Financial support has also been provided by the CaPPA project (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere), which is funded by the French National Research Agency (ANR) through the PIA (Future Investment Program) under contract “ANR-11-LABX-0005-01”, as backed by the “Hauts-de-France” Regional Council and European Regional Development Fund (ERDF). The authors would also like to thank the “Hauts-de-France” Region and the Ministry of Higher Education and Research (CPER IREnE), as well as the European Fund for Regional Economic Development, for their financial support.

The authors appreciate Atmo Auvergne-Rhône-Alpes, and notably Alexandre Thomasson, for assistance offered during field campaigns and for data provided from the French air quality monitoring network.

Also, special thanks are in order to P. Tassel, S. Serindat and P. Perret for their help in preparing the laboratory experiments, and to L. Suard, S. Louis, A. Guilloux and S. Buisson for their assistance in setting up the test track experiments and ensuring vehicle availability.

Lastly, we would like to thank the editor and reviewers for careful reading, and constructive comments and suggestions for our manuscript, as these comments helped us to improve this study.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.trd.2020.102290>.

References

- Achad, M., Lopez, M.L., Palancar, G.G., Toselli, B.M., 2013. Retrieving the relative contribution of aerosol types from single particle analysis and radiation measurements and calculations: A comparison of two independent approaches. *J. Aerosol Sci.* 64, 11–23. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2013.05.008>.
- Adachi, K., Tainosho, Y., 2004. Characterization of heavy metal particles embedded in tire dust. *Environ. Int.* 30, 1009–1017. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.04.004>.
- Agudelo-Castañeda, D.M., Teixeira, E.C., Braga, M., Rolim, S.B.A., Silva, L.F.O., Beddows, D.C.S., Harrison, R.M., Querol, X., 2018. Cluster analysis of urban ultrafine particles size distributions. *Atmos. Pollut. Res.* <https://doi.org/10.1016/j.apr.2018.06.006>.
- Amato, F., Cassee, F.R., Denier van der Gon, H.A.C., Gehrig, R., Gustafsson, M., Hafner, W., Harrison, R.M., Jozwicka, M., Kelly, F.J., Moreno, T., Prevot, A.S.H., Schaap, M., Sunyer, J., Querol, X., 2014. Urban air quality: The challenge of traffic non-exhaust emissions. *J. Hazard. Mater.* 275, 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.053>.
- André, M., 2004. The ARTEMIS European driving cycles for measuring car pollutant emissions. *Sci. Total Environ.* 334–335, 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.070>.
- Augsburg, K., Gramstat, S., Horn, R., Sachse, H., 2011. Measures Development for Brake Dust Emissions with Computational Fluid Dynamics and Particle Imaging Velocimetry (SAE Technical Paper No. 2011-01-2345). SAE International, Warrendale, PA. <https://doi.org/10.4271/2011-01-2345>.
- Baron, P.A., Willeke, K., 2001. Aerosol measurement: principles, techniques, and applications. 2nd ed. (Book) | ETDEWEB [WWW Document]. URL <https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/20556104> (accessed 11.18.19).
- Birmili, W., Allen, A.G., Bary, F., Harrison, R.M., 2006. Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic. *Environ. Sci. Technol.* 40, 1144–1153. <https://doi.org/10.1021/es0486925>.
- Bucko, M.S., Magiera, T., Johanson, B., Petrovsky, E., Pesonen, L.J., 2011. Identification of magnetic particulates in road dust accumulated on roadside snow using magnetic, geochemical and micro-morphological analyses. *Environ. Pollut.* 159, 1266–1276. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.01.030>.
- Bukowiecki, N., Lienemann, P., Hill, M., Furger, M., Richard, A., Amato, F., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., Buchmann, B., Gehrig, R., 2010. PM10 emission factors for non-exhaust particles generated by road traffic in an urban street canyon and along a freeway in Switzerland. *Atmos. Environ.* 44, 2330–2340. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.03.039>.
- Cahill, T.A., Barnes, D.E., Lawton, J.A., Miller, R., Spada, N., Willis, R.D., Kimbrough, S., 2016. Transition metals in coarse, fine, very fine and ultra-fine particles from an interstate highway transect near Detroit. *Atmos. Environ.* 145, 158–175. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.09.023>.
- Camatini, M., Crosta, G.F., Dolukhanyan, T., Sung, C., Giuliani, G., Corbetta, G.M., Cencetti, S., Regazzoni, C., 2001. Microcharacterization and identification of tire debris in heterogeneous laboratory and environmental specimens. *Mater. Charact.* 46, 271–283. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(00\)00098-X](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(00)00098-X).
- Charron, A., Polo-Rehn, L., Besombes, J.-L., Golly, B., Buisson, C., Chanut, H., Marchand, N., Guillaud, G., Jaffrezo, J.-L., 2019. Identification and quantification of particulate tracers of exhaust and non-exhaust vehicle emissions. *Atmos. Chem. Phys.* 19, 5187–5207. <https://doi.org/10.5194/acp-19-5187-2019>.
- Councell, T.B., Duckenfield, K.U., Landa, E.R., Callender, E., 2004. Tire-wear particles as a source of zinc to the environment. *Environ. Sci. Technol.* 38, 4206–4214. <https://doi.org/10.1021/es034631f>.
- Cueva, G., Sinatorra, A., Guesser, W.L., Tschipschin, A.P., 2003. Wear resistance of cast irons used in brake disc rotors. *Wear.* [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00146-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00146-7).
- Dahl, A., Gharibi, A., Swietlicki, E., Gudmundsson, A., Bohgard, M., Ljungman, A., Blomqvist, G., Gustafsson, M., 2006. Traffic-generated emissions of ultrafine particles from pavement–tire interface. *Atmos. Environ.* 40, 1314–1323. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.10.029>.
- Davis, A.P., Shokouhian, M., Ni, S., 2001. Loading estimates of lead, copper, cadmium, and zinc in urban runoff from specific sources. *Chemosphere* 44, 997–1009. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00561-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00561-0).
- Enroth, J., Saarikoski, S., Niemi, J., Kousa, A., Ježek, I., Močnik, G., Carbone, S., Kuuluvainen, H., Rönkkö, T., Hillamo, R., Pirjola, L., 2016. Chemical and physical characterization of traffic particles in four different highway environments in the Helsinki metropolitan area. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 5497–5512. <https://doi.org/10.5194/acp-16-5497-2016>.
- Etyemezian, V., Kuhns, H., Gillies, J., Green, M., Pitchford, M., Watson, J., 2003. Vehicle-based road dust emission measurement: I—methods and calibration. *Atmos. Environ.* 37, 4559–4571. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00528-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00528-4).
- European Environment Agency, 2015. The European environment — state and outlook 2015 [WWW Document]. European Environment Agency. URL <https://www.eea.europa.eu/soer> (accessed 5.14.19).
- Foitzik, M.-J., Unrau, H.-J., Gauterin, F., Dörnhöfer, J., Koch, T., 2018. Investigation of ultra fine particulate matter emission of rubber tires. *Wear* 394–395, 87–95. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.09.023>.
- Garg, B.D., Cadle, S.H., Mulawa, P.A., Groblicki, P.J., Laroo, C., Parr, G.A., 2000. Brake wear particulate matter emissions. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4463–4469. <https://doi.org/10.1021/es001108h>.
- Geiser, M., Kreyling, W.G., 2010. Deposition and biokinetics of inhaled nanoparticles. *Part. Fibre Toxicol.* 7, 2. <https://doi.org/10.1186/1743-8977-7-2>.
- Gietl, J.K., Lawrence, R., Thorpe, A.J., Harrison, R.M., 2010. Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road. *Atmos. Environ.* 44, 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.10.016>.
- Grigoratos, T., Gustafsson, M., Eriksson, O., Martini, G., 2018. Experimental investigation of tread wear and particle emission from tyres with different treadwear marking. *Atmos. Environ.* 182, 200–212. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.03.049>.
- Grigoratos, T., Martini, G., 2015. Brake wear particle emissions: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 22, 2491–2504. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3696-8>.
- Grigoratos, T., Martini, G., 2014. Non-exhaust traffic related emissions – Brake and tyre wear PM (JRC SCIENCE AND POLICY REPORT), European Commission.
- Gustafsson, M., Blomqvist, G., Gudmundsson, A., Dahl, A., Swietlicki, E., Bohgard, M., Lindbom, J., Ljungman, A., 2008. Properties and toxicological effects of particles from the interaction between tyres, road pavement and winter traction material. *Sci. Total Environ.* 393, 226–240. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.12.030>.
- Hagino, H., Oyama, M., Sasaki, S., 2016. Laboratory testing of airborne brake wear particle emissions using a dynamometer system under urban city driving cycles. *Atmos. Environ.* 131, 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.02.014>.
- Hagino, H., Oyama, M., Sasaki, S., 2015. Airborne brake wear particle emission due to braking and accelerating. *Wear* 334–335, 44–48. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.04.012>.

- Harrison, R.M., Jones, A.M., Gietl, J., Yin, J., Green, D.C., 2012. Estimation of the contributions of brake dust, tire wear, and resuspension to nonexhaust traffic particles derived from atmospheric measurements. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6523–6529. <https://doi.org/10.1021/es300894r>.
- Harrison, Yin, J., Mark, D., Stedman, J., Appleby, R.S., Booker, J., Moorcroft, S., 2001. Studies of the coarse particle (2.5–10 μ m) component in UK urban atmospheres. *Atmos. Environ.* 35, 3667–3679. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00526-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00526-4).
- Hulskotte, J.H.J., Roskam, G.D., Denier van der Gon, H.A.C., 2014. Elemental composition of current automotive braking materials and derived air emission factors. *Atmos. Environ.* 99, 436–445. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.10.007>.
- Hussein, T., Johansson, C., Karlsson, H., Hansson, H.-C., 2008. Factors affecting non-tailpipe aerosol particle emissions from paved roads: On-road measurements in Stockholm, Sweden. *Atmos. Environ.* 42, 688–702. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.064>.
- Iijima, A., Sato, K., Yano, K., Kato, M., Kozawa, K., Furuta, N., 2008. Emission factor for antimony in brake abrasion dusts as one of the major atmospheric antimony sources. *Environ. Sci. Technol.* 42, 2937–2942.
- Iijima, A., Sato, K., Yano, K., Tago, H., Kato, M., Kimura, H., Furuta, N., 2007. Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter. *Atmos. Environ.* 41, 4908–4919. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.02.005>.
- Jeong, C.-H., Evans, G.J., Healy, R.M., Jadidian, P., Wentzell, J., Liggio, J., Brook, J.R., 2015. Rapid physical and chemical transformation of traffic-related atmospheric particles near a highway. *Atmos. Pollut. Res.* 6, 662–672. <https://doi.org/10.5094/APR.2015.075>.
- Jeong, C.-H., Wang, J.M., Hilker, N., Deboz, J., Sofowote, U., Su, Y., Noble, M., Healy, R.M., Munoz, T., Dabek-Zlotorzynska, E., Celio, V., White, L., Audette, C., Herod, D., Evans, G.J., 2019. Temporal and spatial variability of traffic-related PM_{2.5} sources: Comparison of exhaust and non-exhaust emissions. *Atmos. Environ.* 198, 55–69. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.10.038>.
- Khaldi, S., Nuel, A., 2017. Development of braking profiles generating high rates of non-exhaust particle emissions of vehicles. *J. Earth Sci. Geotech. Eng., Special Issue: Transport Air Pollution, Part 2* 7, 89–98.
- Kim, G., Lee, S., 2018. Characteristics of tire wear particles generated by a tire simulator under various driving conditions. *Environ. Sci. Technol.* 52, 12153–12161. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03459>.
- Kousoulidou, M., Ntziachristos, L., Mellios, G., Samaras, Z., 2008. Road-transport emission projections to 2020 in European urban environments. *Atmos. Environ.* 42, 7465–7475. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.06.002>.
- Kumar, Prashant, Morawska, Lidia, Birmili, Wolfram, Paasonen, Pauli, Min, Hu., Kulmala, Markku, Harrison, Roy M., Norford, Leslie, Britter, Rex, 2014. Ultrafine particles in cities. *Environ. Int.* 66 (May), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.01.013>.
- Kwak, J., Kim, H., Lee, J., Lee, S., 2013. Characterization of non-exhaust coarse and fine particles from on-road driving and laboratory measurements. *Sci. Total Environ.* 458–460, 273–282. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.04.040>.
- Kwak, J., Lee, Sunyoun, Lee, Seokhwan, 2014. On-road and laboratory investigations on non-exhaust ultrafine particles from the interaction between the tire and road pavement under braking conditions. *Atmos. Environ.* 97, 195–205. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.08.014>.
- Lawrence, S., Sokhi, R., Ravindra, K., 2016. Quantification of vehicle fleet PM₁₀ particulate matter emission factors from exhaust and non-exhaust sources using tunnel measurement techniques. *Environ. Pollut.* 210, 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.011>.
- Lee, S., Kwak, J., Kim, H., Lee, J., 2013. Properties of roadway particles from interaction between the tire and road pavement. *Int. J. Automot. Technol.* 14, 163–173. <https://doi.org/10.1007/s12239-013-0018-y>.
- Leskinen, J., Joutsensaari, J., Lyyrinen, J., Koivisto, J., Ruusunen, J., Järvelä, M., Tuomi, T., Hämeri, K., Auvinen, A., Jokiniemi, J., 2012. Comparison of nanoparticle measurement instruments for occupational health applications. *J. Nanopart Res.* 14, 718. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0718-7>.
- Li, X., Dallmann, T.R., May, A.A., Stanier, C.O., Grieshop, A.P., Lipsky, E.M., Robinson, A.L., Presto, A.A., 2018. Size distribution of vehicle emitted primary particles measured in a traffic tunnel. *Atmos. Environ.* 191, 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.07.052>.
- Liati, A., Schreiber, D., Lugovyy, D., Gramstat, S., Dimopoulos Eggenschwiler, P., 2019. Airborne particulate matter emissions from vehicle brakes in micro- and nano-scales: Morphology and chemistry by electron microscopy. *Atmos. Environ.* 212, 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.05.037>.
- Lindgren, Å., 1996. Asphalt wear and pollution transport. *Sci. Total Environ., Highway Urban Pollution* 189–190, 281–286. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(96\)05220-5](https://doi.org/10.1016/0048-9697(96)05220-5).
- Lowne, R.W., 1970. The effect of road surface texture on tyre wear. *Wear* 15, 57–70. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(70\)90186-9](https://doi.org/10.1016/0043-1648(70)90186-9).
- Lu, T., Cheung, C.S., Huang, Z., 2012. Size-resolved volatility, morphology, nanostructure, and oxidation characteristics of diesel particulate. *Energy Fuels* 26, 6168–6176. <https://doi.org/10.1021/ef3010527>.
- Mathissen, M., Scheer, V., Vogt, R., Benter, T., 2011. Investigation on the potential generation of ultrafine particles from the tire–road interface. *Atmos. Environ.* 45, 6172–6179. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.08.032>.
- MSR, Market Study Report, 2019. Automotive brake pads market size by vehicle, by material, by sales channel, by position. Competitive market share & forecast, 2019 – 2025: 300 pp. Report ID: MSR2057046.
- Namgung, H.-G., Kim, J.B., Kim, M., Park, S., Woo, S.-H., Bae, G.-N., Park, D., Kwon, S.-B., 2017. Size distribution analysis of airborne wear particles released by subway brake system. *Wear* 372–373, 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.12.026>.
- Namgung, H.-G., Kim, J.-B., Woo, S.-H., Park, S., Kim, M., Kim, M.-S., Bae, G.-N., Park, D., Kwon, S.-B., 2016. Generation of nanoparticles from friction between railway brake disks and pads. *Environ. Sci. Technol.* 50, 3453–3461. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06252>.
- Nosko, O., Olofsson, U., 2017. Quantification of ultrafine airborne particulate matter generated by the wear of car brake materials. *Wear* 374–375, 92–96. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2017.01.003>.
- Oakes, M.M., Burke, J.M., Norris, G.A., Kovalcik, K.D., Pancras, J.P., Landis, M.S., 2016. Near-road enhancement and solubility of fine and coarse particulate matter trace elements near a major interstate in Detroit, Michigan. *Atmos. Environ.* 145, 213–224. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.09.034>.
- Padoan, E., Amato, F., 2018. Chapter 2 - Vehicle non-exhaust emissions: impact on air quality. In: Amato, F. (Ed.), *Non-Exhaust Emissions*. Academic Press, pp. 21–65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811770-5.00002-9>.
- Pant, P., Harrison, R.M., 2013. Estimation of the contribution of road traffic emissions to particulate matter concentrations from field measurements: A review. *Atmos. Environ.* 77, 78–97. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.04.028>.
- Park, I., Kim, H., Lee, S., 2018. Characteristics of tire wear particles generated in a laboratory simulation of tire/road contact conditions. *J. Aerosol Sci.* 124, 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2018.07.005>.
- Pelkmans, L., Debal, P., 2006. Comparison of on-road emissions with emissions measured on chassis dynamometer test cycles. *Transportation Res. Part D: Transport Environ.* 11, 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2006.04.001>.
- Pirjola, L., Johansson, C., Kupiainen, K., Stojiljkovic, A., Karlsson, H., Hussein, T., 2010. Road dust emissions from paved roads measured using different mobile systems. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 60, 1422–1433. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.60.12.1422>.
- Pope, C.A., Burnett, R.T., Thun, M.J., Calle, E.E., Krewski, D., Ito, K., Thurston, G.D., 2002. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA* 287, 1132–1141.
- Querol, X., Alastuey, A., Ruiz, C.R., Artiñano, B., Hansson, H.C., Harrison, R.M., Buringh, E., ten Brink, H.M., Lutz, M., Bruckmann, P., Straehl, P., Schneider, J., 2004. Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in selected European cities. *Atmos. Environ.*, Contains Special Issue Section on Measuring Composition of Particulate Matter in the EU 38, 6547–6555. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.037>.
- Sanders, P.G., Xu, N., Dalka, T.M., Maricq, M.M., 2003. Airborne brake wear debris: size distributions, composition, and a comparison of dynamometer and vehicle tests. *Environ. Sci. Technol.* 37, 4060–4069. <https://doi.org/10.1021/es034145s>.
- Sanderson, P., Su, S., Chang, I.T.H., Delgado Saborit, J.M., Kepaptsoglou, D.M., Weber, R.J.M., Harrison, R.M., 2016. Characterisation of iron-rich atmospheric submicrometre particles in the roadside environment. *Atmos. Environ.* 140, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.040>.
- Sjödin, Å., Ferm, M., Björk, A., Rahmberg, M., Gudmundsson, A., Swietlicki, E., Johansson, C., Gustafsson, M., Blomqvist, G., 2010. Wear particles from road traffic - a field, laboratory and modeling study. IVL Swedish Environment Research Institute Ltd. 101.
- Stone, V., Miller, M.R., Clift, M.J.D., Elder, A., Mills, N.L., Möller, P., Schins, R.P.F., Vogel, U., Kreyling, W.G., Alstrup Jensen, K., Kuhlbusch, T.A.J., Schwarze, P.E., Hoet, P., Pietrojusti, A., De Vizcaya-Ruiz, A., Baeza-Squiban, A., Teixeira, J.P., Tran, C.L., Cassee, F.R., 2017. Nanomaterials versus ambient ultrafine particles: an

- opportunity to exchange toxicology knowledge. 106002. *Environ. Health Perspect.* 125. <https://doi.org/10.1289/EHP424>.
- Sun, Q., Hong, X., Wold, L.E., 2010. Cardiovascular effects of ambient particulate air pollution exposure. *Circulation* 121, 2755–2765. <https://doi.org/10.1161/CIRCULATIONAHA.109.893461>.
- Thorpe, A., Harrison, R.M., 2008. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Sci. Total Environ.* 400, 270–282. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.06.007>.
- Valavanidis, A., Fiotakis, K., Vlachogianni, T., 2008. Airborne particulate matter and human health: toxicological assessment and importance of size and composition of particles for oxidative damage and carcinogenic mechanisms. *J. Environ. Sci. Health C Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* 26, 339–362. <https://doi.org/10.1080/10590500802494538>.
- Van der Gon, H.A.C.D., Gerlofs-Nijland, M.E., Gehrig, R., Gustafsson, M., Janssen, N., Harrison, R.M., Hulskotte, J., Johansson, C., Jozwicka, M., Keuken, M., Krijgheld, K., Ntziachristos, L., Riediker, M., Cassee, F.R., 2013. The policy relevance of wear emissions from road transport, now and in the future—an international workshop report and consensus statement. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 63, 136–149.
- Virtanen, A., Joutsensaari, J., Koop, T., Kannosto, J., Yli-Pirilä, P., Leskinen, J., Mäkelä, J.M., Holopainen, J.K., Pöschl, U., Kulmala, M., Worsnop, D.R., Laaksonen, A., 2010. An amorphous solid state of biogenic secondary organic aerosol particles. *Nature* 467, 824–827. <https://doi.org/10.1038/nature09455>.
- Von Uexküll, O., Skerfving, S., Doyle, R., Braungart, M., 2005. Antimony in brake pads—a carcinogenic component? *J. Cleaner Prod.* 13, 19–31. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2003.10.008>.
- Vouitsis, E., Ntziachristos, L., Pistikopoulos, P., Samaras, Z., Chrysikou, L., Samara, C., Papadimitriou, C., Samaras, P., Sakellaropoulos, G., 2009. An investigation on the physical, chemical and ecotoxicological characteristics of particulate matter emitted from light-duty vehicles. *Environ. Pollut.* 157, 2320–2327. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.03.028>.
- Wahlström, J., Olander, L., Olofsson, U., 2010a. Size, shape, and elemental composition of airborne wear particles from disc brake materials. *Tribol. Lett.* 38, 15–24. <https://doi.org/10.1007/s11249-009-9564-x>.
- Wahlström, J., Söderberg, A., Olander, L., Jansson, A., Olofsson, U., 2010b. A pin-on-disc simulation of airborne wear particles from disc brakes. *Wear* 268, 763–769. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.11.014>.
- Weinbruch, S., Worringer, A., Ebert, M., Scheuvs, D., Kandler, K., Pfeffer, U., Bruckmann, P., 2014. A quantitative estimation of the exhaust, abrasion and resuspension components of particulate traffic emissions using electron microscopy. *Atmos. Environ.* 99, 175–182. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.075>.
- Zhang, Q., Ning, Z., Shen, Z., Li, G., Zhang, J., Lei, Y., Xu, H., Sun, J., Zhang, L., Westerdahl, D., Gali, N.K., Gong, X., 2017a. Variations of aerosol size distribution, chemical composition and optical properties from roadside to ambient environment: A case study in Hong Kong, China. *Atmos. Environ.* 166, 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.07.030>.
- Zhang, X., Craft, E., Zhang, K., 2017b. Characterizing spatial variability of air pollution from vehicle traffic around the Houston Ship Channel area. *Atmos. Environ.* 161, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.04.032>.