



Nanoparticules et vieillissement des matériaux :

Christophe Bressot de l'INERIS

Martin Morgeneyer

Pierre Hornych

Cecile Pagnoux

et Olivier Aguerre-Chariol

- Partenaires du projet NANO-DATA (APR ANSES 2012):
- Cécile Pagnoux de L'ENSCI
- Pierre Hornych de l'IFSTTAR
- Martin Morgeneyer de UTC

Des études sur le relargage des nanomatériaux

- 83 % des articles publiés en 2014 sur le relargage des NM portent sur l'étude des dangers
- 16 % sur l'exposition
- 1 % sur le relargage de NM provenant de nanocomposite.

Froggett *et al. Particle and Fibre Toxicology* 2014, **11**:17
<http://www.particleandfibretoxicology.com/content/11/1/17>



REVIEW

Open Access

A review and perspective of existing research on the release of nanomaterials from solid nanocomposites

Stephan J Froggett^{1*}, Shaun F Clancy², Darrell R Boverhof³ and Richard A Canady⁴

Description des expositions

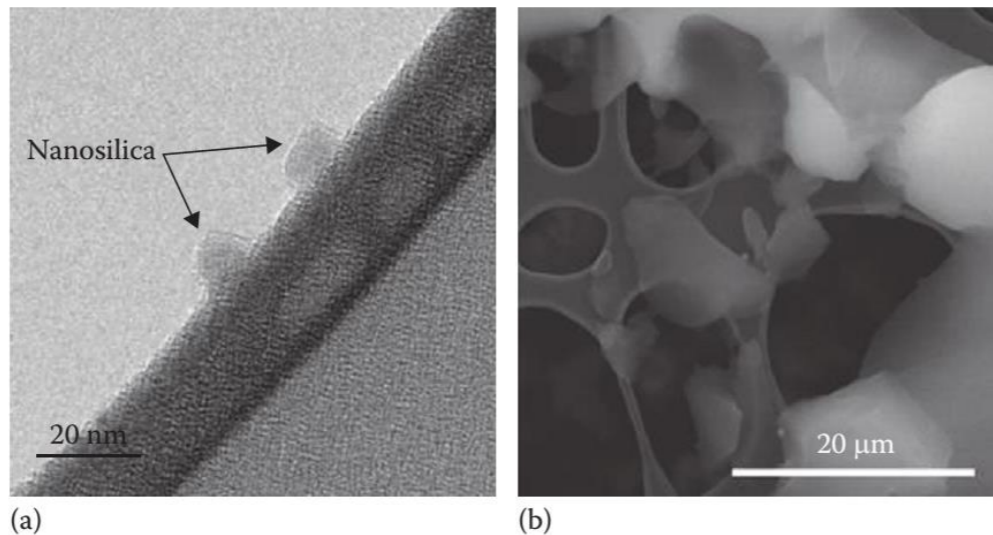
Scénarios d'émissivités proposés par Nowack et al. (2013 Potential release scenarios for carbon nanotubes used in composites. Environ. Int. 59: 1–11.) :

- Les mécanismes d'émissivité (par exemple, abrasion, lessivage, radiation violette ultra ou eau)
- La **forme des émissions** (par exemple, CNT libres ou CNT incorporés dans des particules)
- niveau des émissions
- Les possibilité d'émissions de nanoparticules dans l'air/l'eau.
- Les évaluations de fréquence/durée d'émissions
- Les propriétés du composé impliqué dans l'émission (par exemple, stabilisateurs UV ou type de polymères)
- Type d'exposition : dermique/ inhalation / ingestion
- Population exposée ; population générale/le consommateur, des expositions de lieu de travail

La description des émissions

Produits commerciaux :

Bindzil® CC30 (Akzo Nobel Chemicals), NANOCRYL® XP 21/0768 (Evonik Industries), Axilat™ Ultrafine LS5000 (Hexion Specialty Chemicals B.V.), etc.



Mikkelsen et al. (2013).

Cytotoxicity, oxidative stress and expression of adhesion molecules in human umbilical vein endothelial cells exposed to dust from paints with or without nanoparticles. *Nanotoxicology* 7 (2): 117–134.

Saber et al. (2012b). Nanotitanium dioxide toxicity in mouse lung is reduced in sanding dust from paint. *Part Fibre Toxicol* 9: 4.

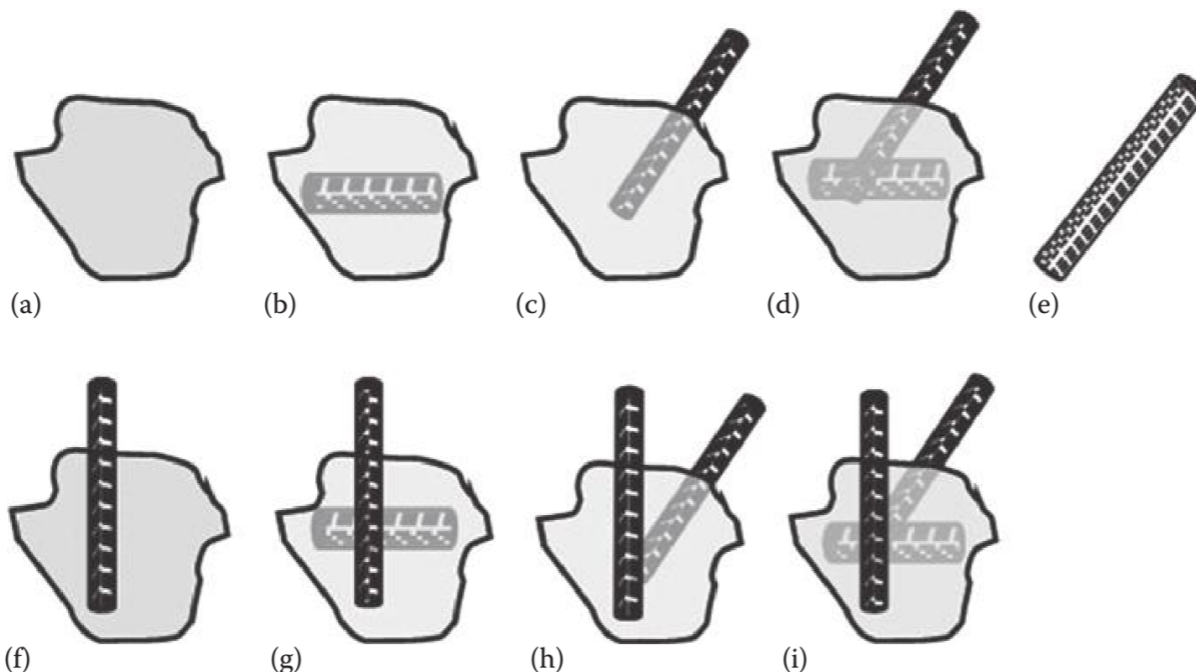
Images par microscopie électronique de différentes poussières de peintures

(a) Images par Microscopie Electronique en Transmission (MET) de nanoparticules de Bindzil® CC30 déposées au bord d'un trou dans le film carbonique d'une grille poreuse. L'échantillon a été préparé directement de la dispersion dans le moyen in vivo de test.

(b) image de microscopie électronique par balayage de particules arrachées par sablage de laque contenant du NANOCRYL® XP 21/0768 et vieillie aux UV .

Formes des émissions

Les composites relargés lors de l'usure des polymères contenant des NTC :



Kaiser, D. et al.
2014, Methods for
the Measurement
of Release of
MWCNTs from
MWCNT-Polymer
Composites

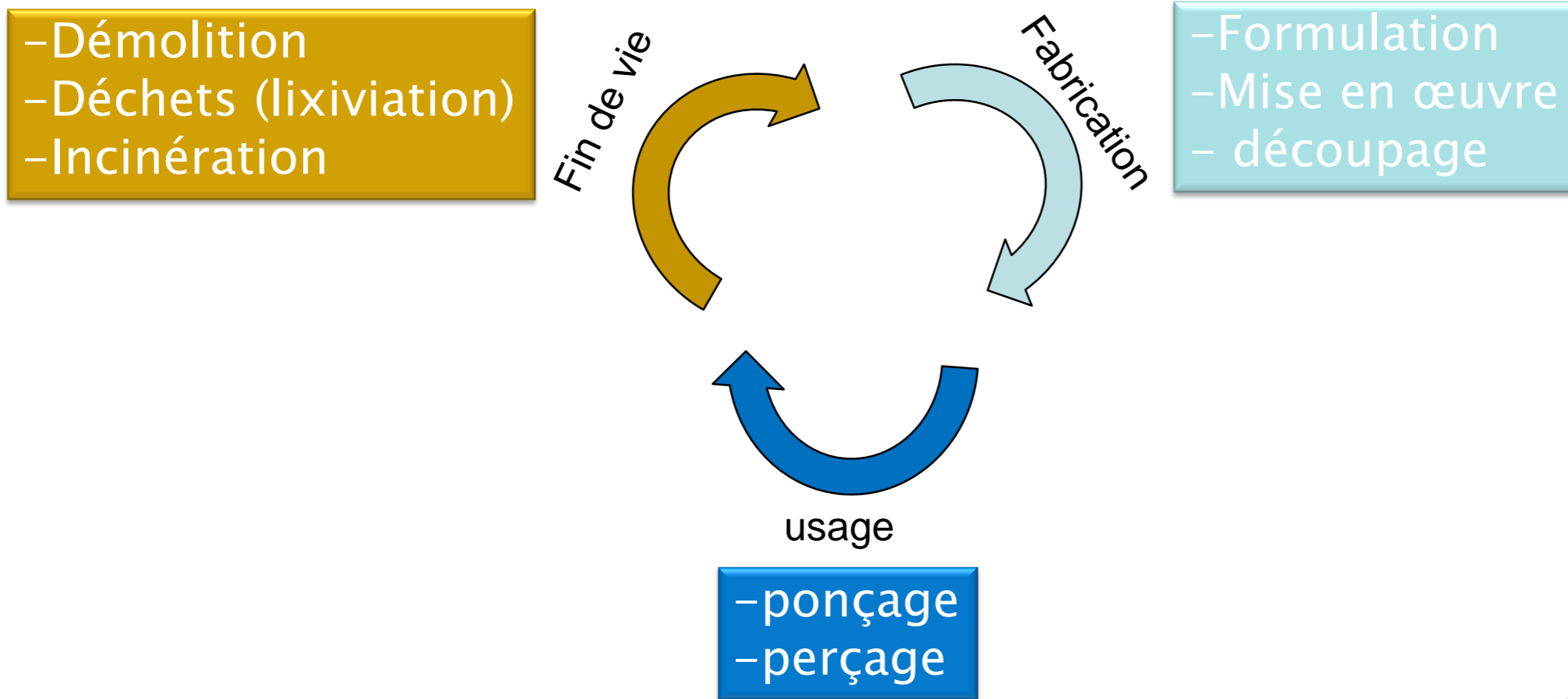
Les divers formes d'objets (fragments polymériques) produits par abrasion ce nanomatériaux (polymères / NTC) :

Aucun nanotube carbonique multiparois (a); MWCNTs entièrement inclus dans une matrice polymérique (b); ou sortant de la surface polymérique (c); MWCNT libre (e);

MWCNTs faiblement lié à la surface du composite (f); (d), (g), (h) et (i) :

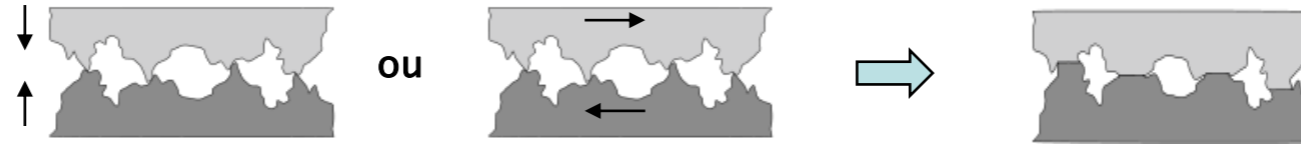
les combinaisons de (b), (c) et (f).

La problématique batimentaire, routière (cycle de vie)



Etat de l'art

1. L'émission d'aérosols lors de l'application des contraintes mécaniques est un résultat direct de la déformation ou de la fissuration des entités microscopiques présentes sur la surface, qui s'appellent les « aspérités » [9].



2. L'évaluation de l'émission de nanomatériaux manufacturés (NMM) lors de l'utilisation de produits nanostructurés est encore peu étudiée [10, 11].
3. Le développement d'instruments qui pourraient séparer les aérosols de NMM émis du bruit de fond à l'échelle industrielle est requis [12, 13].
4. Concernant le vieillessement environnemental, les normes internationales [14, 15] sont disponibles pour guider les conditions expérimentales de vieillissement.
5. L'effet du vieillissement est sélectif et dépend du type de matériau : un polymère se dégrade^[8] plus que des matériaux de maçonnerie dans les mêmes conditions de vieillissement [16, 17, 18].
6. Besoin de développer :
 - des moyens permettant d'identifier et de comprendre les différents phénomènes physiques responsables de l'émission de NMM [12, 13, 19].
 - des modèles validés qui sont capables de prédire l'émission de NMM, pour un développement durable des produits nanostructurés [12, 13, 19].
7. Pour développer de tels outils, une étude multidisciplinaire entre la « Tribologie » et la « Physique des

[9] Olofsson et al., *Wear*, 2009

2011

[18] Hirth et al., *Nanopart Res*, 2013

[10] Vorbau et al., *J. Aerosol Sc.*, 2009

[14] ISO 16474, 2013

[19] Maynard, *Nature*, 2005

[11] Gohler et al., *Annals Occup. Hyg.*, 2010

[15] ISO 3892, 2006

[12] Shatkin et al., *Risk Analysis*, 2011

[16] Nguyen et al., *J Physics*, 2011

[13] Kuhlbusch et al., *Particle Fibre Toxicol*,

[17] Wohlleben et al., *Small*, 2011

Dispositif expérimental

Etudes préliminaires



Normes :
DIN 53754:1977
DIN 68861-2:1981
ISO 5470-1:1999
ASTM D 4060-95:2007

Taber® 5750 standard
abrasimètre linéaire

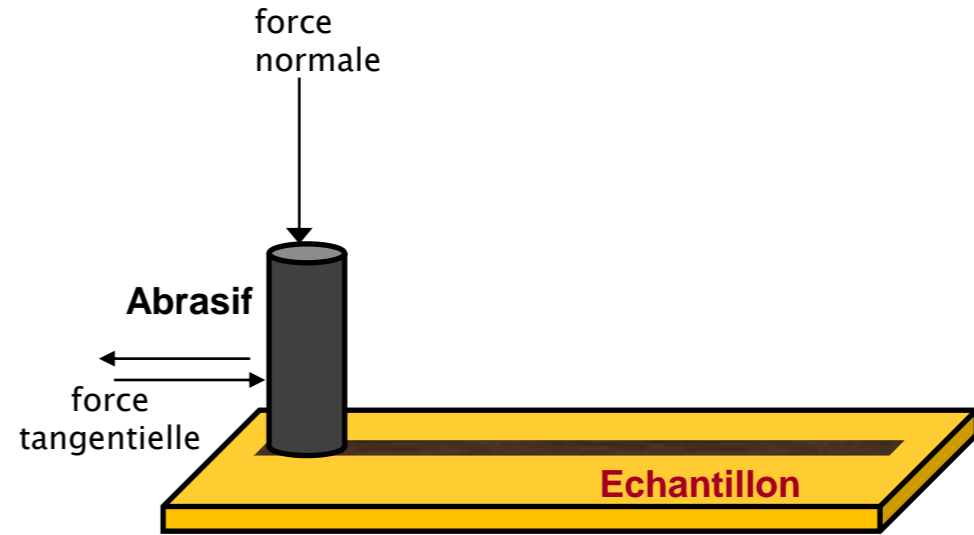


Schéma de l'abrasion



Abrasifs standards

$l = 2 \text{ cm}$; $\varnothing = 6 \text{ mm}$
Grains abrasifs (SiO_2 , SiC, WC etc.) de taille variée (de 0,2 à 8 μm)
Type de matrice variée (argile, polymère, caoutchouc, etc.)

(source de l'image : Taber Ind.)

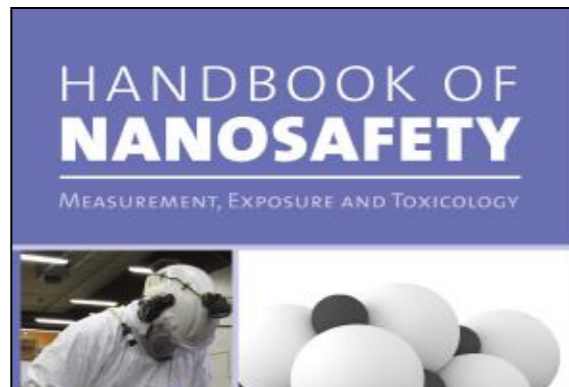
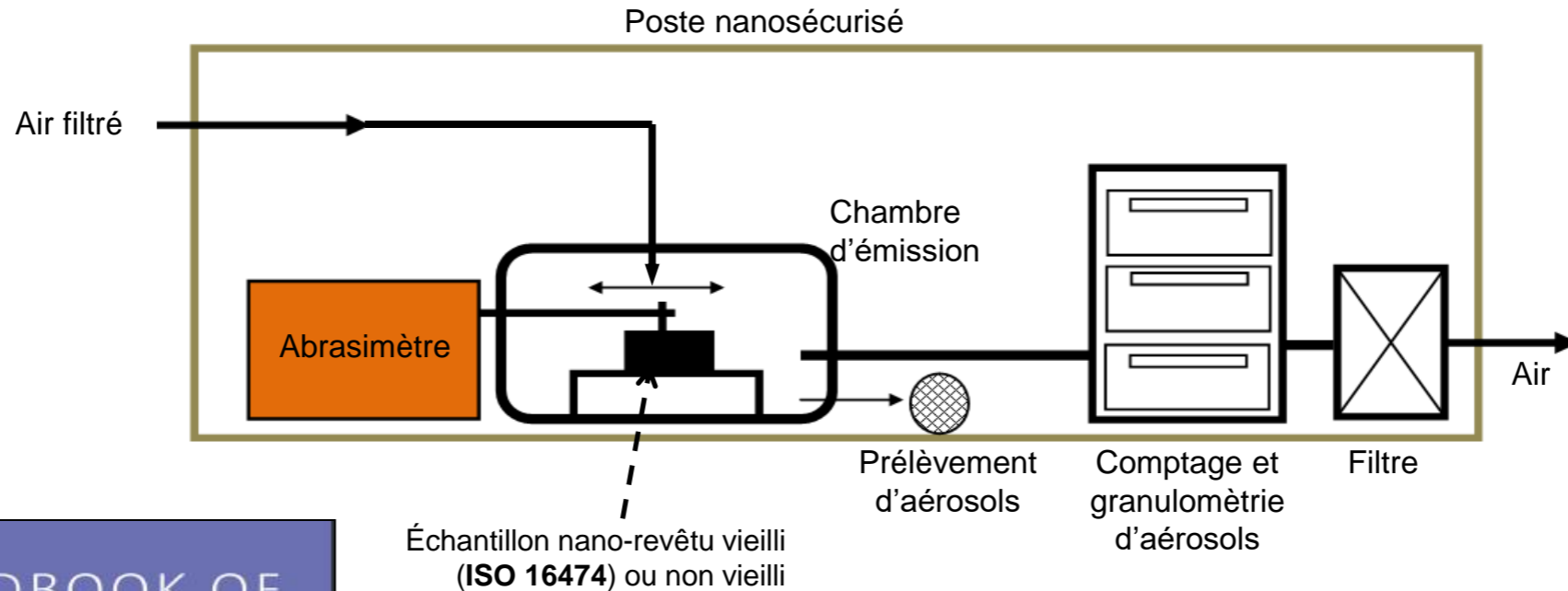
7

Echantillons

Polymère, brique, béton, acier, aluminium, bois etc.



Dispositif expérimental



7.2 EMISSION CHAMBERS, A METHOD FOR NANOSAFETY (LE BIHAN, MORGENEYER, SHANDILYA, AGUERRE, BRESSOT)

7.2.1 Introduction

Determining the risk of exposure to nanomaterial inhalation at a workstation is a complex process. Many questions beg for answers, in particular concerning the source of the particles. What precisely is the source? Are there multiple sources? How do you distinguish the sources and measure background noise? How does the source work, and in particular, when and for what reasons does this source start emitting particles? What are the physical and chemical properties of the particles? What kinds of quantities are emitted?

Martje van Tongeren, Derk Brouwer, Markus Berges

Evaluation of the particle aerosolization from n-TiO₂ photocatalytic nanocoatings

Neeraj Shandilya ^{a,b}, Olivier Le Bihan ^a, Christophe Bressot ^a, Martin Morgeneyer ^b

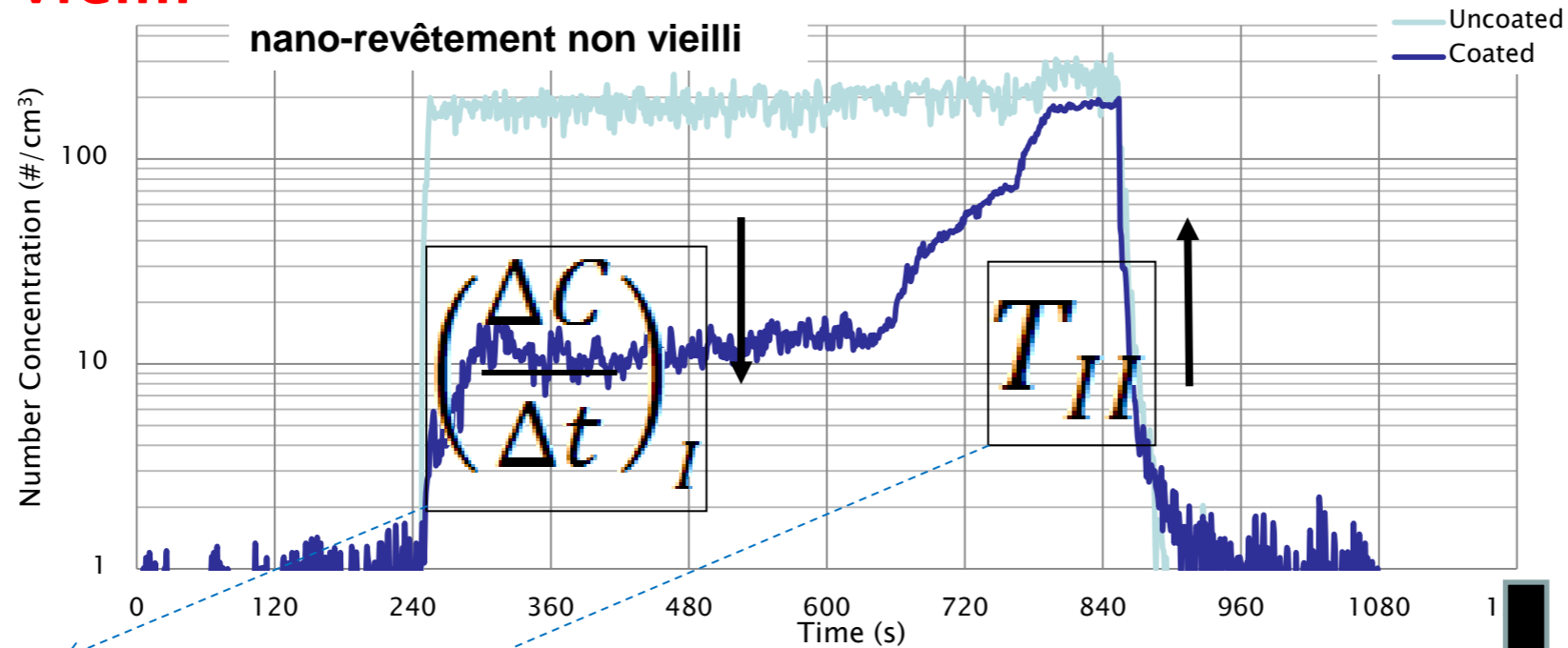
^a Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), Parc Technologique Alata BP 2, 60550 Verneuil-en-Halatte, France

^b Université de Technologie de Compiègne (UTC), rue Roger Coutollenc, 60200 Compiègne, France

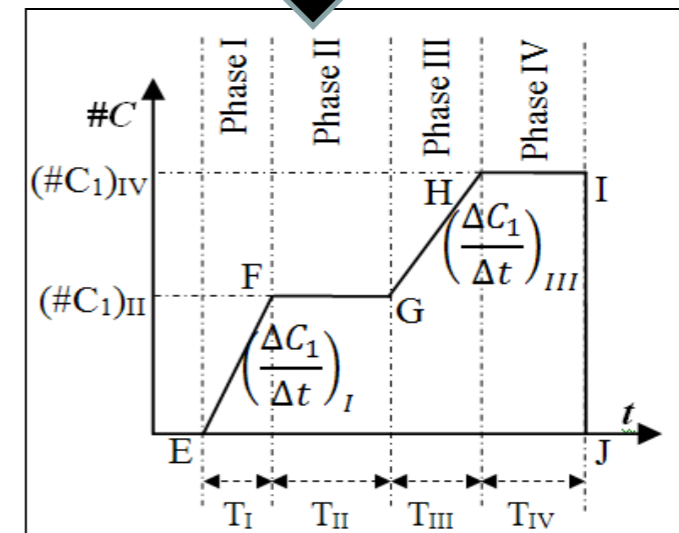
Email: neeraj.shandilya@utc.fr

J. Nanomaterials

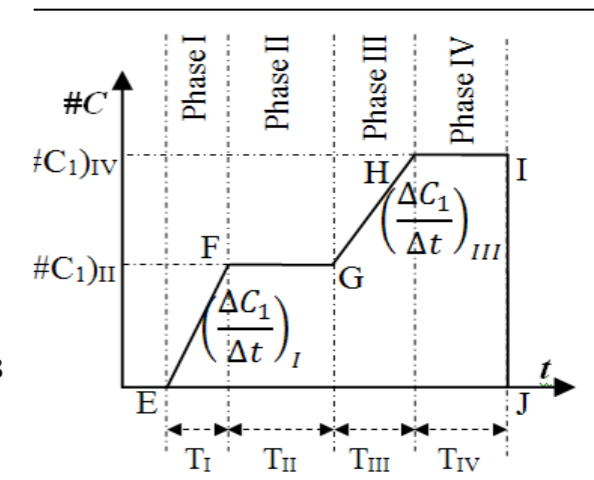
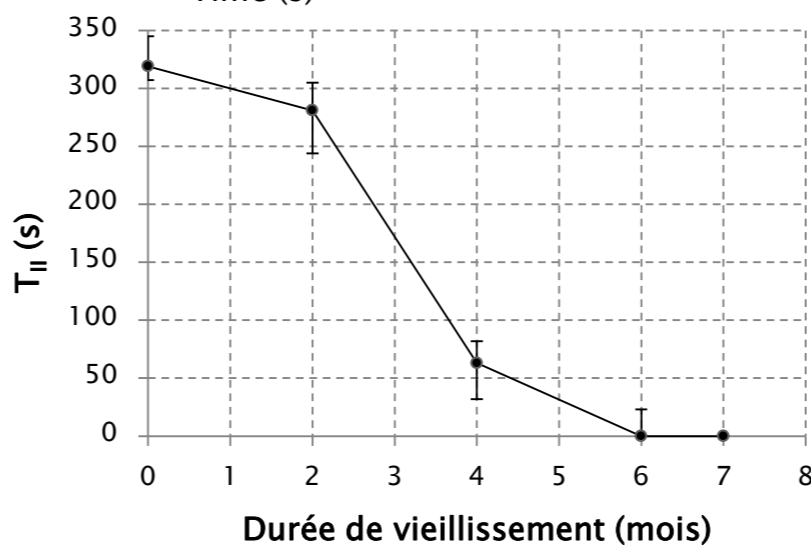
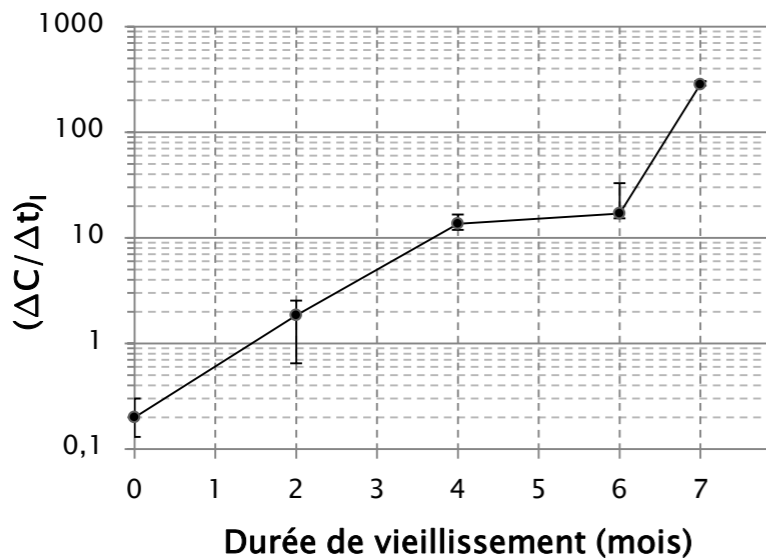
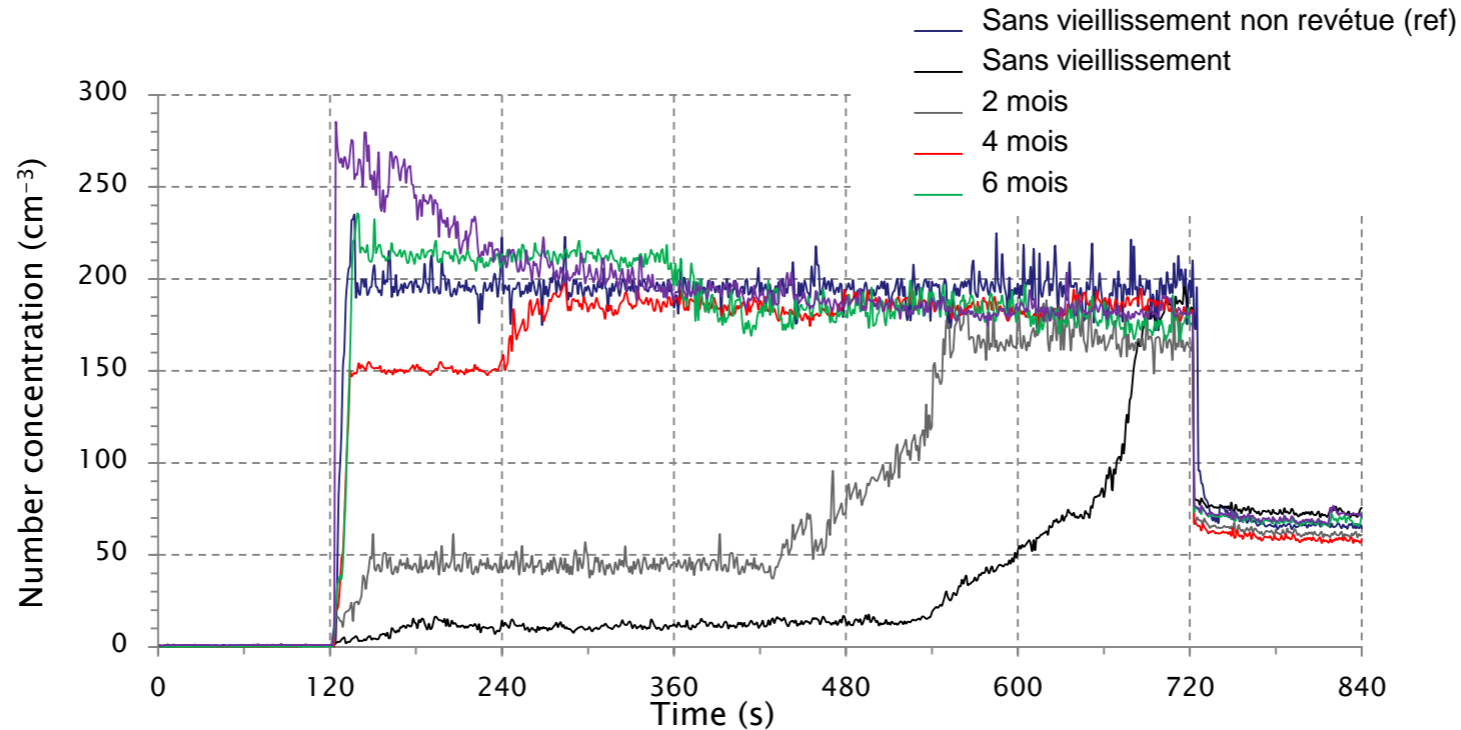
Résultats : Emission de nano-révêtement non vieilli



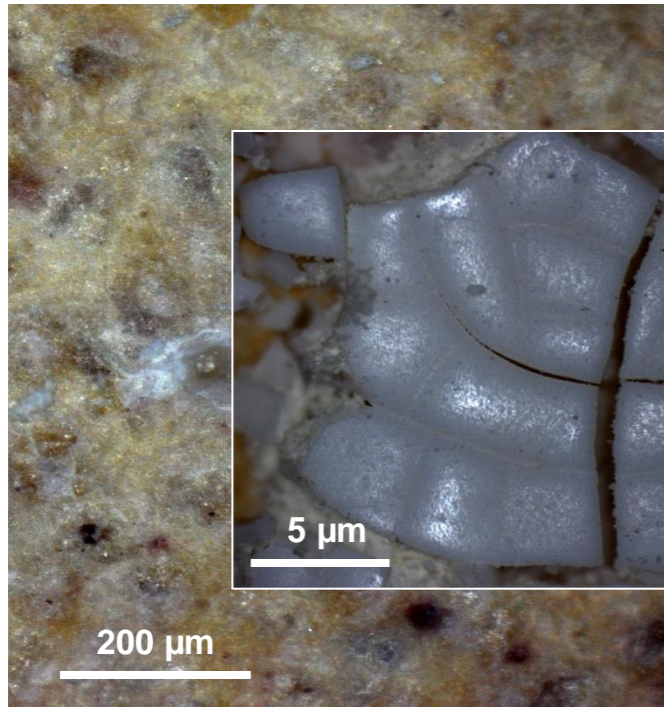
- **Phase 1** : L'évolution des conditions de contact entre les surfaces – Résistance à l'abrasion
- **Phase 2** : L'abrasion du nano-révêtement dans un état stable
- **Phase 3** : La dégradation de nano-révêtement
- **Phase 4** : Le nano-révêtement est complètement détérioré



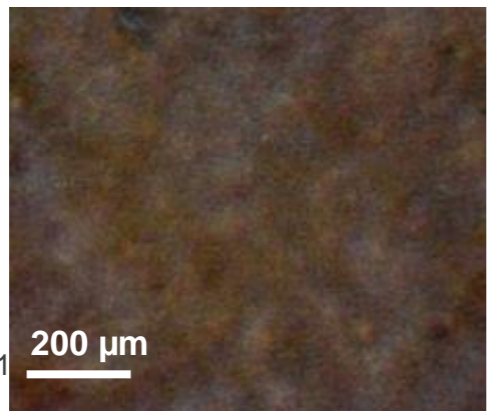
Résultats : Emission de particules inhalables à partir de nano-révétement vieilli



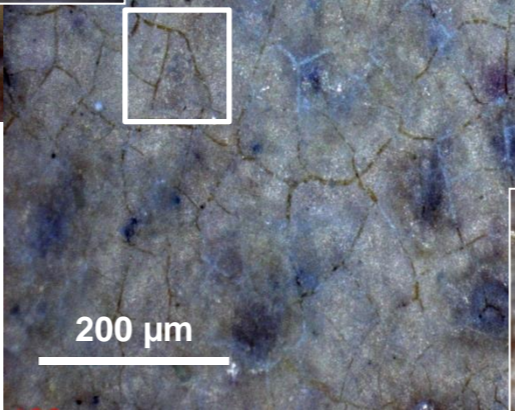
Résultats : Microscopie



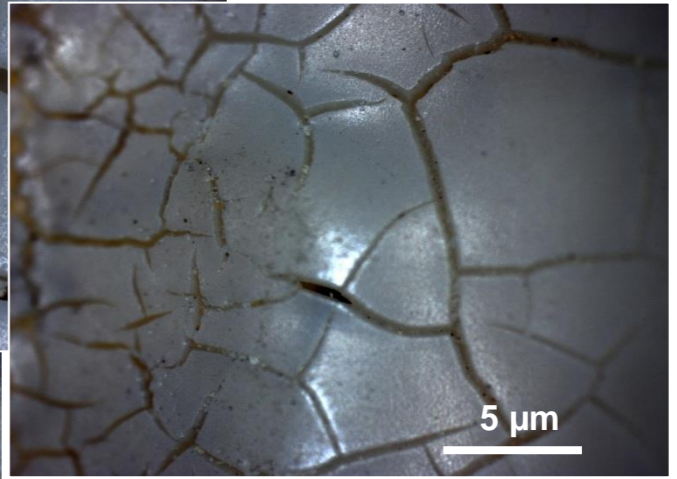
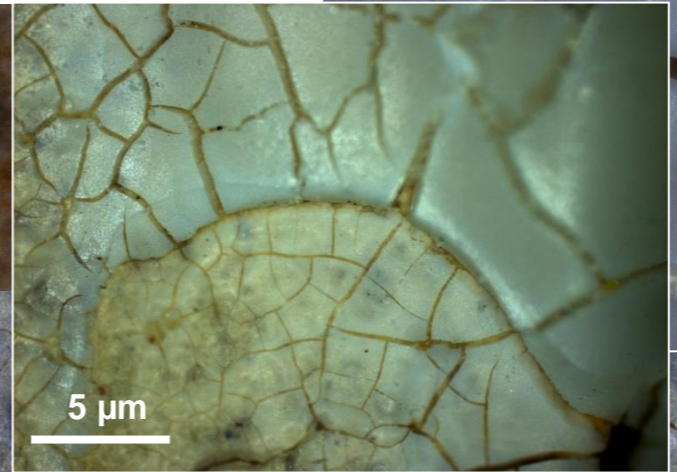
2 mois de vieillissement



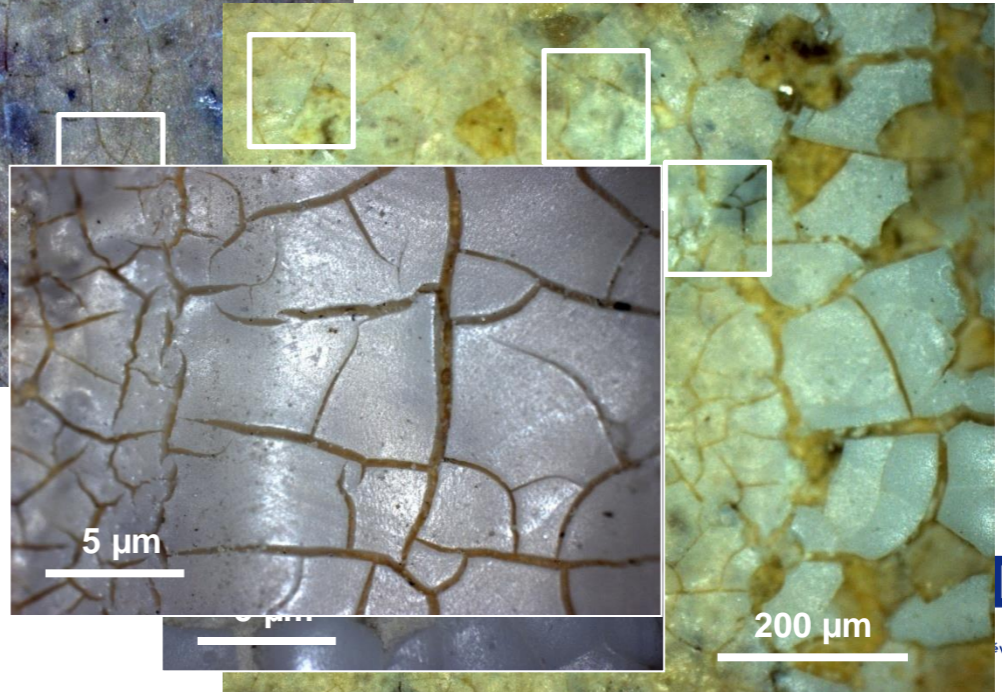
Non vieilli



4 mois de vieillissement



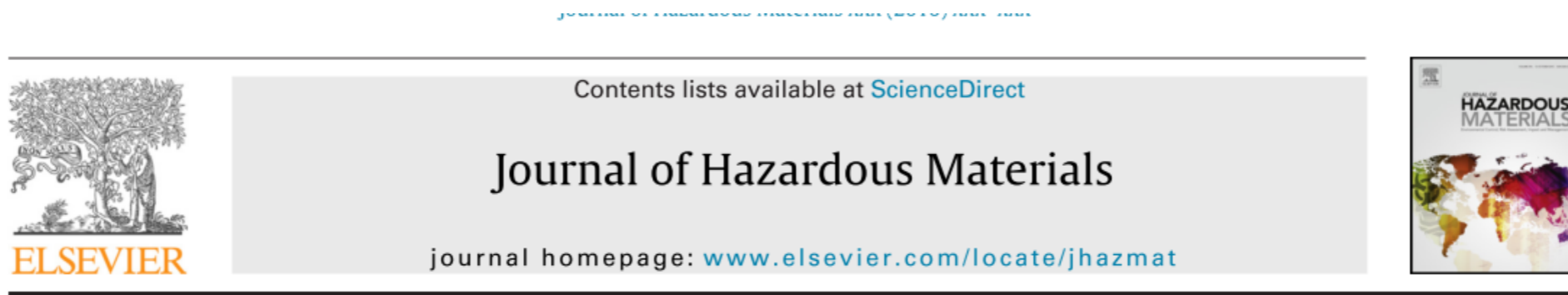
7 mois du vieillissement



Emissions de carrelages contenant du nano-TiO₂ (1 / 4)

Des Carrelages commerciales antibactériens contenant du nano-TiO₂ ont été soumis au test d'abrasion.

- l'aérosol produit est dominé par la présence de composites, d'agglomérats/aggrégats et de NOAA.
- la grande majorité des particules produites est inhalable.



Environmental release of engineered nanomaterials from commercial tiles under standardized abrasion conditions

Christophe Bressot^a, Nicolas Manier^b, Cécile Pagnoux^c, Olivier Aguerre-Chariol^a,
Martin Morgoneyer^{d,*}

^a Direction de Risques Chroniques, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), Verneuil en Halatte, France

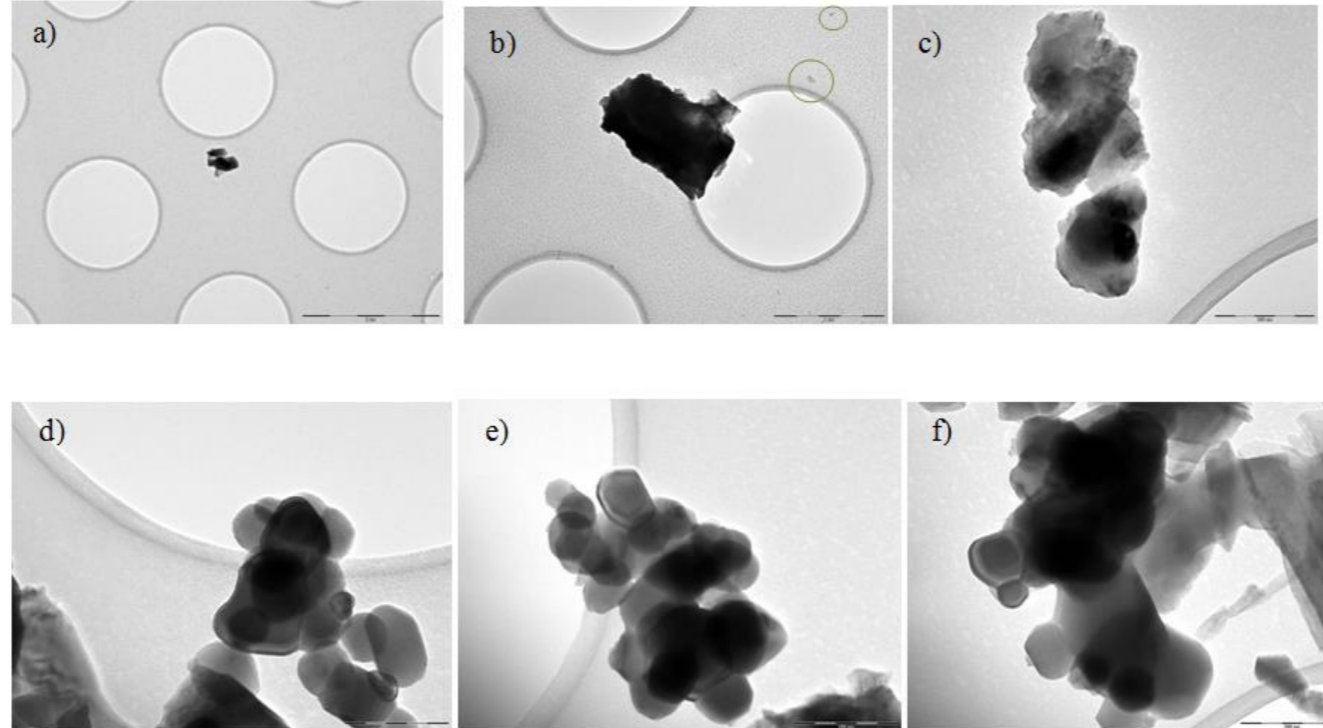
^b Direction de Risques Chroniques, Unité EXES, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS), Verneuil en Halatte, France

^c CEC – 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex, France

^d Génie de Procédés Industriels, Sorbonne Université, Université de Technologie de Compiègne (UTC), Compiègne, France

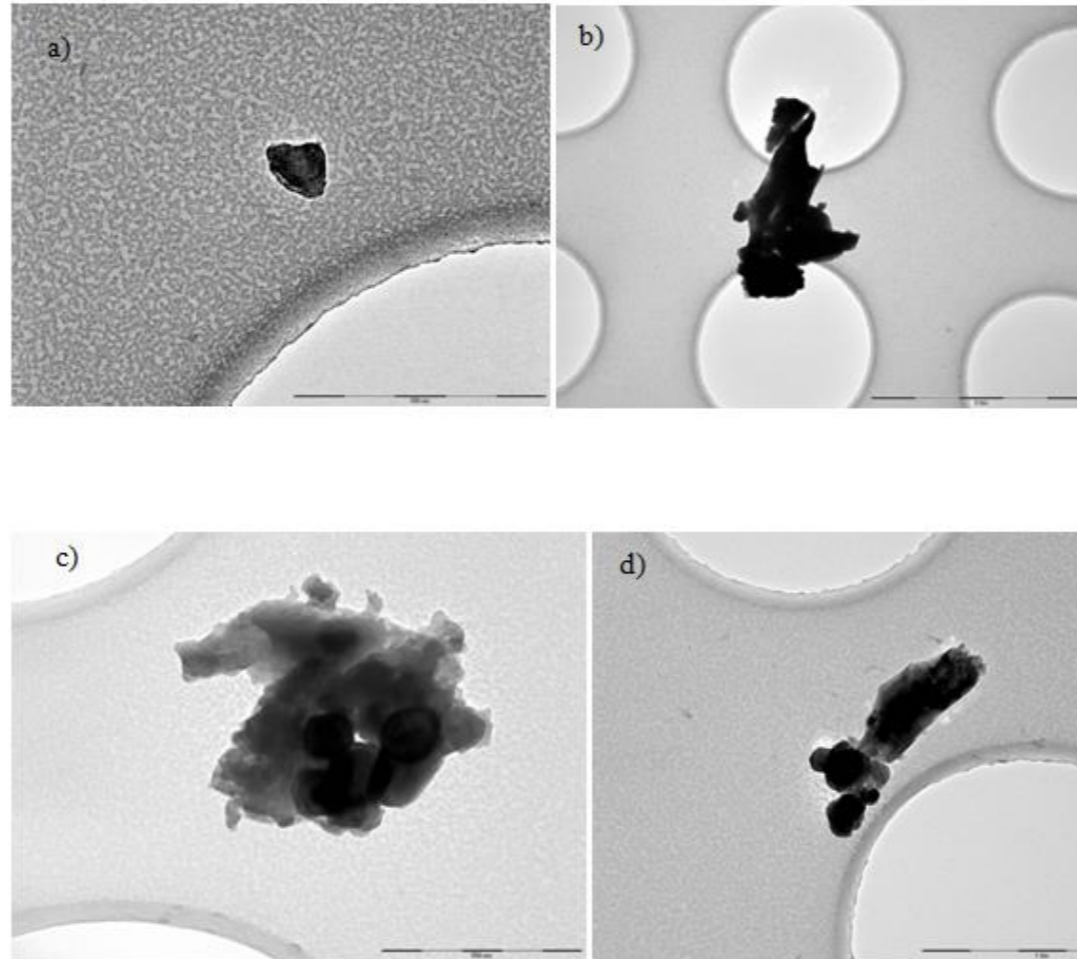
Analyses MET d'objets collectés par abrasion de carrelages (2/4)

Les mesures de comptages mettent en évidence des émissions **75 fois supérieures** lors de l'abrasion de **carrelages contenant du nano-TiO₂** par rapport à un carrelage classique (sans nanoTiO₂)



Particules ou NOAA rassemblé sur la grille MET pendant le test d'abrasion utilisant un carrelage/nano-TiO₂. Si domine la particule dans a); Zr domine des particules dans b) (97 %). c) composé contenant du nanoTiO₂ (avec 20 % Ti trace de C, Si et Ca). d), e) et f) NOAA contenant principalement Si et O (respectivement 82 à 93 % au total).

analyses MET d'objets collectés (3 / 4)



NOAA recueillis sur la grille TEM pendant un test d'abrasion. Nanoparticules composés de a) Zn (57 %), Ni (19 %) Si (10 %); Particules Microniques b) dominé par Zn (67 %), Fe (11 %), Si (6 %) et Ca (5 %). C) composite contenant du nanoTiO₂ (avec 29 % de Ti et 50 % d'O en présence Si (13 %). d) NOAA a composé de 41 % de Ti et 46 % d'O avec des traces de Carbone. Pourcentages est donné dans la masse.

explications du plus hauts niveau d'émission de carrelages recouverts de Nano-TiO₂ (4/4)

Deposition process

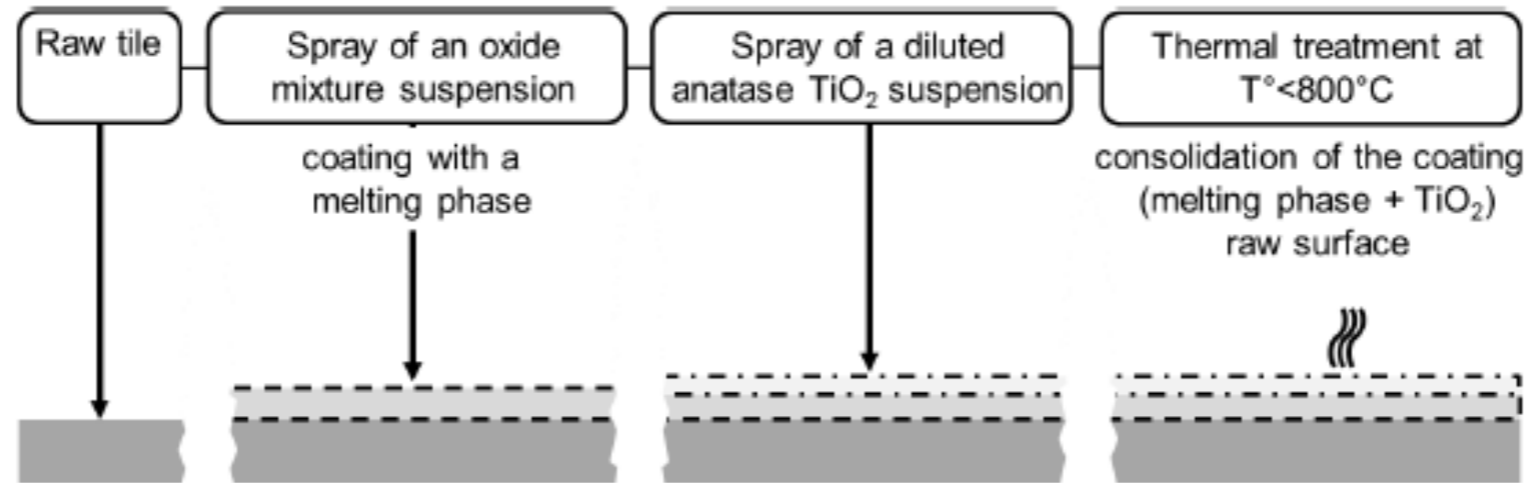


Figure 1 : Surface treatment of a raw tile (TNT) to give antibacterial properties

Consequence on the surface



Figure 2: Surface treatment of classic commercial and antibacterial tiles.

conclusion

Nos essais d'abrasion portent sur des tests de revêtements nanostructurés. Deux familles sont étudiées : les revêtements de façades et les carrelages.

Nous constatons :

- Une forte émissivité de nanoparticules libres de TiO_2 pour les revêtements de façade vieillis.
- Une très forte émissivité associée de NOAA de TiO_2 pour des carrelages.
- Les risques associés aux nano- TiO_2 étant dorénavant documentés¹, la question de la poursuite de ces recherches à l'échelle de l'Europe dans le domaine de l'air intérieur est posée. Dans ce but le dépôt de projet européen (ex : cost-action, ANR-AAP MRSEI) en vue d'élargir le cadre de nos études permettra d'investiguer plus largement l'exposition réelle aux émissions de NM.

*Merci à l'ANSES (projet nano-data) et au ministère en charge de l'écologie (programme 181 / DRC54) pour son soutien financier
Christophe.bressot@ineris.fr*

¹ CIRC. (2006). Book « Titanium Dioxide (group 2B) ». monographie vol. 93, 2006, Centre international de recherche sur le cancer (CIRC), <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/PDFs/93-titaniumdioxide.pdf> City