

M. Xiang C. Bressot O. Aguerre-Chariol et M. Morgeneyer (2018), contribution à la caractérisation des émissions de nanomatériaux bâtimentaires, Congrès Français sur les Aérosols 2018, Paris

## CONTRIBUTION A LA CARACTERISATION DES EMISSIONS DE NANOMATERIAUX BATIMENTAIRES

M. Xiang<sup>1,2</sup>, C. Bressot<sup>1\*</sup>, W. Liu<sup>2</sup>, O. Aguerre-Chariol<sup>1</sup> et M. Morgeneyer<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> INERIS/CARA/NOVA Parc Technologique ALATA - B.P. n° 2, 60550 Verneuil en Halatte France

<sup>2</sup> L'Université de Technologie de Compiègne Rue Roger Couttolenc, CS 60319, 60203 Compiègne France

\*Christophe.bressot@ineris.fr

### Contribution to the characterization of emissions of building nanomaterials

#### ABSTRACT

The intensive use of building nanomaterials lead to an increased risk of nanoparticle exposure. The present document aims to summarize works on nanoparticle emissions in the water, the air and the ageing effects on nanomaterial. A vast literature describes the release in the water and sometimes highlights the implicated quantities. In this case, measurements are expressed in mass concentration of chemical species. In contrast, few study deal with characterization of aerosol containing nanoparticles. Otherwise no study gives rise to the expression of a mass concentration of chemical species in aerosol. A method leading to a chemical speciation expressed as a masse concentration of airborne nanoparticles could be a clear improvement in this field and be directly used in nanotoxicology.

#### RESUME

L'usage intensif de nanomatériaux entraîne un risque d'exposition accrue aux nanoparticules. Le présent document vise à résumer des travaux sur les émissions dans l'eau, l'air et les effets du vieillissement. Une abondante littérature décrit le relargage dans l'eau et met parfois en lumière les quantités en jeu. Les relargages sont fournis en concentration massique d'espèce chimique. En revanche un faible nombre d'étude est observé sur la caractérisation d'aérosols contenant des nanoparticules et aucune ne donne lieu à l'expression d'une concentration massique d'espèces chimiques contenues dans l'aérosol. Une méthode permettant une spéciation chimique de nanoparticules aérosolisées exprimée en masse pourrait être une amélioration significative et être exploitée directement en nanotoxicologie.

**KEYWORDS:** characterization, aerosol, chemical speciation / **MOTS-CLÉS :** caractérisation, aérosol, spéciation chimique.

### 1. INTRODUCTION

Les propriétés spécifiques dues à la taille des nanoparticules confèrent à celles-ci un attrait majeur dans des domaines comme la production d'énergie et le stockage, matériaux de construction, catalyse, microélectronique, plastiques, revêtements, peintures et produits pharmaceutiques (W. Wohlleben, Kuhlbusch, Schnekenburger, & Lehr, 2014). L'amélioration des méthodes de production des nanomatériaux obtenue depuis 1990 sont à l'origine d'avantages économiques par exemple dans l'industrie du bâtiment. A ce titre, les revêtements contenant des nanoparticules représentent une importante part des nanomatériaux dans le secteur de la construction (Broekhuizen, Broekhuizen, Cornelissen, & Reijnders, 2011; Lee, Mahendra, & Alvarez, 2010) (Lee et al., 2010 ; Broekhuizen et al., 2011). Ces revêtements peuvent être appliqués au verre, de métal ou d'autres surfaces en vue d'applications autonettoyantes ou dépolluantes. Les consommateurs sont généralement en contact avec des nanomatériaux incorporés dans un matériau composite ou formulés en un produit solide ou liquide.

Les périodes d'exposition sont fonction du cycle de vie des nanomatériaux. Ces cycles de vie comportent au moins trois phases (Wendel Wohlleben, Kuhlbusch, Schnekenburger, & Lehr, 2015) :

- 1) usage professionnel — y compris la production et emballage de pur nanomatériau, formulation de matériaux composites et leur fabrication en pièces finies ;
- 2) Utilisation comme produits de consommation ou dans des applications industrielles.

### 3) Déchets et recyclage ou dégradation du produit.

Une évaluation des risques nécessite des mesures d'exposition fiables dans ces trois phases. Un protocole d'essai représentatif de la vie réelle et compatible avec des essais ultérieurs de toxicité est également nécessaire. La caractérisation et les procédures d'évaluation de la toxicité et l'exposition pendant la phase 1 sont bien établies. Des techniques adaptées pour l'évaluation de l'exposition sont toutefois nécessaires aussi bien en ce qui concerne l'évaluation des risques des nanomatériaux « vieilliss » ou « usés » en phases 2 et 3.

La synthèse suivante des différents travaux sur les émissions des peintures ou revêtements contenant des nanomatériaux permettra donc une meilleure compréhension du problème posé.

#### 1.1 Relargage dans l'eau

Dernièrement, de nombreuses connaissances ont été acquises sur le lessivage de nanomatériaux et les conséquences sur l'environnement. Plusieurs études ont examiné les processus tels que l'agglomération, la sédimentation, la dissolution, pendant le traitement des eaux usées, ou des réactions de transformation (Kaegi et al., 2010; Kaegi et al., 2008; Nowack & Bucheli, 2007; Nowack et al., 2012). Aussi les effets possibles des nanomatériaux sur les organismes environnementaux ont également reçu l'attention d'un grand nombre d'auteurs (Handy & Shaw, 2007; Menard, Drobne, & Jemec, 2011).

Les peintures contenant des nanoparticules représentent une utilisation importante des nanomatériaux dans le secteur de la construction (Broekhuizen et al., 2011). Beaucoup de peintures pour les applications intérieures et extérieures contiennent des biocides et additifs pour la protection contre la dégradation microbienne, physique et chimique (Kaiser, Zuin, & Wick, 2013). Plusieurs études ont déjà porté sur les rejets contenant des nanomatériaux manufacturés dans la peinture. La première étude et en fait le premier rapport de nanomatériaux dans l'environnement a été réalisée par (Kaegi et al., 2008), qui a étudié la libération de  $\text{TiO}_2$  dans les peintures extérieures. Les auteurs ont présenté des preuves de la libération des nanomatériaux de bâtiments dans le milieu aquatique. Des traces de nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  ont été détectées après ruissellement d'eaux de surface sur des façades peintes. La concentration de Ti dans les eaux de ruissellement d'eau de façades était égale à 600  $\mu\text{g/L}$  dont 85 % à 90 % entre 20 et 300 nm. La Microscopie électronique a révélé que le Ti était présent sous forme de particules de  $\text{TiO}_2$ .

#### 1.2 Relargage dans l'air

Une revue bibliographique des émissions de nanomatériaux après sollicitation met en évidence la rareté de tels travaux comparés à la fréquence des études toxicologiques. Ces dernières représentent 83 % des articles publiés pour 17 % pour les publications portant sur l'exposition aux nanoparticules libres agglomérées, agrégées, ou composites (Froggett, Clancy, Boverhof, & Canady, 2014).

Les travaux récents de (Koivisto et al., 2017) résume la littérature sur le relargages de nanomatériaux dans l'air, impliquant des processus de ponçage, perçage ou abrasion. Le ponçage se révèle la sollicitation la plus émissive (Gomez et al., 2014; Huang, Park, Cena, Shelton, & Peters, 2012; Koponen, Jensen, & Schneider, 2009, 2011) alors que le perçage (Vorbau, Hillemann, & Stintz, 2009) ou l'abrasion Taber (Sachse et al., 2012) donne lieu à un plus faible relargage .

L'examen détaillé d'une de ces études permet de mieux comprendre la complexité de ces travaux. Par exemple, Koponen et coll. (Koponen et al., 2009) ont étudié la formation des particules émises pendant le ponçage de la peinture contenant un nanomatériau manufacturé. La distribution de taille des particules de la poussière de ponçage est caractérisée par cinq modes de taille : trois modes étaient inférieurs à 1  $\mu\text{m}$  et deux modes étaient autour de 1 et 2  $\mu\text{m}$ . La ponceuse utilisée pour générer la poussière était la seule source de particules inférieures à 50 nm et ces particules sont majoritaires en nombre. L'ajout des nanoparticules pour les peintures a faiblement modifié le diamètre moyen des particules émises. Cependant, les concentrations en nombre varient considérablement entre les nano-peintures et la peinture de référence. Aucune caractérisation de la composition des particules libérées n'a été effectuée dans cette étude.

L'utilisation d'un protocole normalisé de sollicitation par Taber sur des carrelages antibactériens met en évidence des agglomérats de particules élémentaires de nano-TiO<sub>2</sub> de cent nanomètres (Bressot, Manier, Pagnoux, Aguerre-Chariol, & Morgener, 2016).

### 1.3 Effet du vieillissement sur les émissions.

L'article de Koivisto et coll. rassemble les publications sur l'effet du vieillissement sur les émissions. Dans de nombreux cas le relargage est généralement accru par l'exposition à des rayonnements UV d'échantillons contenant des nanomatériaux (Al-Kattan et al., 2013; Sung et al., 2015).

Dans le cadre des nanomatériaux du bâtiment, Chabas et coll. (Chabas et al., 2008) ont analysé la durabilité du verre autonettoyant recouvert de nano-TiO<sub>2</sub>. Des analyses MEB sur les échantillons exposés aux conditions ambiantes pour 6, 12 et 24 mois ne montrent aucun signe d'altération significative des surfaces ou perte de Ti. Olabarrieta et coll. (Olabarrieta et al., 2012) a mis au point un protocole expérimental pour simuler le vieillissement accéléré des revêtements photocatalytiques par ruissellement d'eau courante. L'influence des paramètres environnementaux tels que la composition de la matrice de l'eau ou la présence de la lumière UV et la dissémination des nanoparticules de TiO<sub>2</sub> dans l'eau y a été étudiée. La concentration de dTiO<sub>2</sub> relarguée est égale à 150 µg/L. La libération est favorisée par la présence de NaCl et la lumière UV. Dans les même conditions, un verre commercialement a relargué jusqu'à 4 mg/m<sup>2</sup> de TiO<sub>2</sub> en 4 semaines. Les auteurs postulent trois mécanismes qui interviennent dans les émissions de TiO<sub>2</sub> i) des agglomérats de TiO<sub>2</sub> peuvent être relargués hors les revêtements par le ruissellement d'eau, ce qui entraîne la libération de gros agglomérats de TiO<sub>2</sub> ; ii) l'émission d'agglomérats de TiO<sub>2</sub> en présence de NaCl et des UV; iii) une sortie directe de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> de la matrice. En outre, les protocoles de mesure ont besoin de tenir compte de l'environnement où les émissions de nanomatériaux sont relargués. En effet, des particules ultrafines naturelles ou des nanoparticules manufacturées peuvent interférer lors des mesures et rendre la caractérisation caduque.

Lors de sollicitations standardisées de revêtement de façade, Shandilya et coll. ont montré que les émissions de nanoparticules libres de nano-TiO<sub>2</sub> (tailles particulières < 90 nm) sont obtenues avec des durées de vieillissement de 7 mois (NF EN ISO 16474-1, 2014; Shandilya, Le Bihan, Bressot, & Morgener, 2015).

## 2 Discussion et conclusion

L'étude d'aérosols contenant des nanomatériaux relargués pose de nombreuses difficultés :

le faible nombre d'études répertoriées (Froggett et al., 2014; Koivisto et al., 2017),

la variété des sollicitations envisagées et la difficulté de rationaliser les causes des relargages,

des quantifications d'aérosol souvent en nombre alors que les études toxicologiques utilisent le plus souvent des valeurs massiques (ISO, 2017; NIOSH 2011).

Une quantification massique des expositions serait également préférable au vu des limites d'exposition de nanoparticules déjà publiées. L'ensemble des études précédentes de mesures d'aérosols, utilise comme métrique un comptage en nombre pour caractériser des relargages (Gensdarmes, 2015) alors que les mesures en masse sont traditionnellement préférées en toxicologie (Arvidsson, 2015) à ce jour peu d'études ont proposé un protocole aboutissant à une quantification massique des expositions. Une seule étude a permis une spéciation chimique de nanoparticules exprimée en masse utilisant des dépôts sur filtre de nanoTiO<sub>2</sub>, nano-ZnO, nano-CeO<sub>2</sub> et nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suivis d'une analyse TXRF (Motellier et al., 2011). Cependant à notre connaissance la caractérisation d'une exposition lors d'une campagne terrain n'a jamais été entreprise par ce moyen.

C'est pourquoi l'INERIS et l'UTC visent à mettre au point une métrologie de spéciation chimique de nanoparticules aérosolisées exprimée en concentration massique utilisable directement en nanotoxicologie en vue d'aider les pouvoirs publics dans leur gestion du risque sur l'exposition aux nanoparticules. Nous présenterons les premiers résultats portant sur cette thématique lors du CFA 2018.

## Références

- Al-Kattan, A., Wichser, A., Vonbank, R., Brunner, S., Ulrich, A., Zuin, S., & Nowack, B. (2013). Release of TiO<sub>2</sub> from paints containing pigment-TiO<sub>2</sub> or nano-TiO<sub>2</sub> by weathering. [10.1039/C3EM00331K]. *Environ Sci Process Impacts*, 15(12), 2186-2193. doi: 10.1039/c3em00331k
- Arvidsson, R. (2015). Chapter 2.3 - Life Cycle Assessment and Risk Assessment of Manufactured Nanomaterials. In P. I. Dolez (Ed.), *Nanoengineering* (pp. 225-256). Amsterdam: Elsevier.
- Bressot, C., Manier, N., Pagnoux, C., Aguerre-Chariol, O., & Morgeneyer, M. (2016). Environmental release of engineered nanomaterials from commercial tiles under standardized abrasion conditions. *J Hazard Mater*, 322(Pt A), 276-283. doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.05.039
- Broekhuizen, P., Broekhuizen, F., Cornelissen, R., & Reijnders, L. (2011). Use of nanomaterials in the European construction industry and some occupational health aspects thereof. [Report]. *Journal of Nanoparticle Research: An Interdisciplinary Forum for Nanoscale Science and Technology*(2), 447.
- Chabas, A., Lombardo, T., Cachier, H., Pertuisot, M. H., Oikonomou, K., Falcone, R., . . . Geotti-Bianchini, F. (2008). Behaviour of self-cleaning glass in urban atmosphere. *Building and Environment*, 43(12), 2124-2131. doi: 10.1016/j.buildenv.2007.12.008
- Froggett, S. J., Clancy, S. F., Boverhof, D. R., & Canady, R. A. (2014). A review and perspective of existing research on the release of nanomaterials from solid nanocomposites. *Particle & Fibre Toxicology*, 11(1), 1-28.
- Gensdarmes, F. (2015). Chapter 1.3 - Methods of Detection and Characterization. In P. I. Dolez (Ed.), *Nanoengineering* (pp. 55-84). Amsterdam: Elsevier.
- Gomez, V., Levin, M., Saber, A. T., Irusta, S., Dal Maso, M., Hanoi, R., . . . Koponen, I. K. (2014). Comparison of dust release from epoxy and paint nanocomposites and conventional products during sanding and sawing. *Ann Occup Hyg*, 58(8), 983-994. doi: 10.1093/annhyg/meu046
- Handy, R. D., & Shaw, B. J. (2007). Toxic effects of nanoparticles and nanomaterials: Implications for public health, risk assessment and the public perception of nanotechnology. *Health, Risk & Society*, 9(2), 125.
- Huang, G., Park, J. H., Cena, L. G., Shelton, B. L., & Peters, T. M. (2012). Evaluation of Airborne Particle Emissions from Commercial Products Containing Carbon Nanotubes. *Journal of Nanoparticle Research: An Interdisciplinary Forum for Nanoscale Science and Technology*, 14(11), 1231. doi: 10.1007/s11051-012-1231-8
- ISO. (2017). standard project. Nanotechnologies — Overview of available frameworks for the development of occupational exposure limits and bands for nano-objects and their aggregates and agglomerates (NOAAs).
- Kaegi, R., Sinnet, B., Zuleeg, S., Hagendorfer, H., Mueller, E., Vonbank, R., . . . Burkhardt, M. (2010). Release of silver nanoparticles from outdoor facades. *Environ Pollut*, 158(9), 2900-2905. doi: 10.1016/j.envpol.2010.06.009
- Kaegi, R., Ulrich, A., Sinnet, B., Vonbank, R., Wichser, A., Zuleeg, S., . . . Boller, M. (2008). Synthetic TiO<sub>2</sub> nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. *Environ Pollut*, 156(2), 233-239. doi: 10.1016/j.envpol.2008.08.004
- Kaiser, J. P., Zuin, S., & Wick, P. (2013). Is nanotechnology revolutionizing the paint and lacquer industry? A critical opinion. *Sci Total Environ*, 442, 282-289. doi: 10.1016/j.scitotenv.2012.10.009
- Koivisto, A. J., Jensen, A. C. Ø., Kling, K. I., Nørgaard, A., Brinch, A., Christensen, F., & Jensen, K. A. (2017). Quantitative material releases from products and articles containing manufactured nanomaterials: Towards a release library. *NanoImpact*. doi: 10.1016/j.impact.2017.02.001
- Koponen, I. K., Jensen, K. A., & Schneider, T. (2009). Sanding dust from nanoparticle-containing paints: Physical characterisation. *Journal of Physics: Conference Series*, 151(1), 012048.

- Koponen, I. K., Jensen, K. A., & Schneider, T. (2011). Comparison of dust released from sanding conventional and nanoparticle-doped wall and wood coatings. *J Expo Sci Environ Epidemiol*, 21(4), 408-418. doi: 10.1038/jes.2010.32
- Lee, J., Mahendra, S., & Alvarez, P. J. J. (2010). Nanomaterials in the Construction Industry: A Review of Their Applications and Environmental Health and Safety Considerations. *ACS Nano*, 4(7), 3580-3590. doi: 10.1021/nn100866w
- Menard, A., Drobne, D., & Jemec, A. (2011). Ecotoxicity of nanosized TiO<sub>2</sub>. Review of in vivo data. [Review Article]. *Environ Pollut*, 159(3), 677-684. doi: 10.1016/j.envpol.2010.11.027
- Motellier, S., Lhaute, K., Guiot, A., Golanski, L., Geoffroy, C., & Tardif, F. (2011). Direct quantification of airborne nanoparticles composition by TXRF after collection on filters. *Journal of Physics: Conference Series*, 304, 012009. doi: 10.1088/1742-6596/304/1/012009
- NF EN ISO 16474-1. (2014). NF EN ISO 16474-1 Titre : Peintures et vernis - Méthodes d'exposition à des sources lumineuses de laboratoire - *Partie 1 : lignes directrices générales* (pp. 36). 16747-1 : Paints and varnishes — Methods of exposure to laboratory light sources — Part 1: General guidance: AFNOR.
- NIOSH 2011. *NIOSH Current intelligence bulletin 63: occupational exposure to titanium dioxide. NIOSH (DHHS) Publication No. 2011-160. U.S. Department of Health and Human Services, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health, Cincinnati*, <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2011-160/pdfs/2011-160.pdf>.
- Nowack, B., & Bucheli, T. D. (2007). Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environ Pollut*, 150(1), 5-22. doi: 10.1016/j.envpol.2007.06.006
- Nowack, B., Ranville, J. F., Diamond, S., Gallego-Urrea, J. A., Metcalfe, C., Rose, J., . . . Klaine, S. J. (2012). Potential scenarios for nanomaterial release and subsequent alteration in the environment. *Environ Toxicol Chem*, 31(1), 50-59. doi: 10.1002/etc.726
- Olabarrieta, J., Zorita, S., Peña, I., Rioja, N., Monzón, O., Benburia, P., & Scifo, L. (2012). Aging of photocatalytic coatings under a water flow: Long run performance and TiO<sub>2</sub> nanoparticle release. *Appl Catal B: Environ*, 182.
- Sachse, S., Silva, F., Zhu, H., Irfan, A., Leszczynska, A., Pielichowski, K., . . . Njuguna, J. (2012). The effect of nanoclay on dust generation during drilling of PA6 nanocomposites. *J Nanomater*, 2012.
- Shandilya, N., Le Bihan, O., Bressot, C., & Morgeneyer, M. (2015). Emission of Titanium Dioxide Nanoparticles from Building Materials to the Environment by Wear and Weather. *Environmental Science & Technology*, 49(4), 2163-2170. doi: 10.1021/es504710p
- Sung, L., Stanley, D., Gorham, J. M., Rabb, S., Gu, X. H., Yu, L. L., & Nguyen, T. (2015). A quantitative study of nanoparticle release from nanocoatings exposed to UV radiation. *Journal of Coatings Technology and Research*, 12(1), 121-135. doi: 10.1007/s11998-014-9620-9
- Vorbau, M., Hillemann, L., & Stintz, M. (2009). Method for the characterization of the abrasion induced nanoparticle release into air from surface coatings. *Journal of Aerosol Science*, 40(3), 209-217. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.10.006>
- Wohlleben, W., Kuhlbusch, T. A. J., Schnekenburger, J., & Lehr, C.-M. (2015). Safety of Nanomaterials along their Lifecycle Release Exposure and Human Hazards. ix-xv.
- Wohlleben, W., Kuhlbusch, T. A. J., Schnekenburger, J., & Lehr, C. M. (2014). *Safety of Nanomaterials along Their Lifecycle: Release, Exposure, and Human Hazards*: CRC Press.