

# ETUDE DU RELARGAGE PARTICULAIRE LORS DE VIEILLISSEMENT DE PEINTURES NANO-ADDITIVE DE DIOXYDE DE TITANE

C. Motzkus<sup>1\*</sup>, F. Gaie-Levrel<sup>2</sup>, N. Feltin<sup>2</sup>, Y. Ji<sup>1</sup> et S. Delaby<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centre Scientifique et Technique du bâtiment (CSTB) / Division Agents Biologique et Aérocontaminants, 77447 Champs sur Marne Cedex 2, France

<sup>2</sup> Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE)/Département Métrologie des gaz et des aérosols, 1 rue Gaston Boissier, 75724 Paris Cedex 15, France.

\*charles.motzkus@cstb.fr

## TITLE

**Particle release study during TiO<sub>2</sub> nano-additived paints aging.**

## ABSTRACT

The market of the nanocomposite materials in the construction industry is growing exponentially. However, many questions are still open concerning the impact of these nanomaterials on the human health and the environment. Their degradations linked by the aging mechanisms could induce the particles released into the environment and thus imply an exposition for the population. In order to provide new scientific knowledge in this topic, we characterized the particles released during the aging scenarios for nano-TiO<sub>2</sub>-containing paints.

## RESUME

Le marché des matériaux nanocomposites dédiés au secteur du bâtiment est en constante croissance. Cependant, cette utilisation accrue s'accompagne d'interrogations légitimes quant au devenir de ces nanomatériaux à long terme et à son impact potentiel sur la santé humaine et l'environnement. En effet, la dégradation liée aux mécanismes de vieillissement de ces nanomatériaux est susceptible d'entraîner la dispersion de particules dans l'environnement entraînant, à termes, l'exposition des populations à ces agents physiques. Afin d'apporter de nouvelles connaissances dans ce domaine, nous nous sommes donc intéressés à étudier le relargage particulaire issu de peintures nano-additivé de TiO<sub>2</sub> lors de différents scénarios de vieillissement.

**KEYWORDS:** Particle release, Nanoparticles, Paint, Titanium dioxide / **MOTS-CLÉS :** Relargage, Nanoparticules, Peinture, Dioxyde de titane.

## 1. CONTEXTE ET ETAT DE L'ART

Face aux enjeux énergétiques et environnementaux, l'usage de nanomatériaux manufacturés constitue un axe majeur dans la mutation du secteur du bâtiment. En effet, l'association de nano-objets aux produits de construction du bâtiment vise généralement à améliorer ou à leur conférer de nouvelles propriétés et permettra à terme de répondre aux objectifs ambitieux. Les propriétés recensées dans la littérature sont nombreuses et variées: résistance mécanique, durabilité, isolation thermique, auto-nettoyabilité, épuration, automodification des couleurs, détection par incorporation de nano-capteurs et auto-réparabilité (Pacheco-Torgal, F. and Jalali, S., 2011)

Le marché des nanomatériaux nanocomposites dédiés au secteur du bâtiment est en constante croissance (Ricaud, 2012). De nombreux types de nano-objets sont actuellement employés et notamment les nanoparticules de dioxyde de titane (nano-TiO<sub>2</sub>), d'oxyde de zinc (nano-ZnO), de silice (nano-SiO<sub>2</sub>), d'alumine (nano- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), d'argent (nano-Ag), du noir de carbone et des nanotubes de carbone (NTC) [Som *et al.*, 2011].

Or, de nombreuses interrogations subsistent quant à l'impact sanitaire et environnemental des nano-objets incorporés dans les matériaux de construction (Manixay *et al.*, 2017) . En effet, la dégradation liée aux mécanismes de vieillissement des matériaux (solicitation mécanique, rayonnement UV, chaleur, humidité,...) sont susceptibles d'entraîner la dispersion de ces nanomatériaux manufacturés dans l'environnement, notamment sous forme d'aérosols, entraînant à termes l'exposition des populations à ces agents physiques dont l'innocuité n'est pas démontrée. Des études ont d'ores et déjà mis en avant le relargage de nano-objets contenus dans les matériaux nanocomposites (Kaegi *et al.*, 2008 ; Golanski *et al.*, 2010 ; Göhler *et al.*, 2011 ; Shandilya, 2015).

Afin d'apporter de nouvelles connaissances dans ce domaine, un projet de recherche intitulé EMANE associant le CSTB et le LNE et financé par l'ADEME, vise à étudier le relargage particulaire issu de matériaux nanocomposites en lien avec différents scénarios de vieillissement.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes tout particulièrement intéressés au relargage particulaire sous forme d'aérosol lors de sollicitation mécanique de peinture nano-additivées en TiO<sub>2</sub>. Incorporés dans la matrice des peintures, les nanoparticules de TiO<sub>2</sub> sont utilisés afin de fournir au produit final des propriétés anti-UV, de purification de l'air et d'autonettoyage, grâce à leur activité photocatalytique (Maggos *et al.*, 2007).

## 2. METHODOLOGIE

### 2.1. Matériaux nanocomposites testés

Dans le cadre de cette étude, une peinture « modèle » composée d'une peinture acrylique avec 5% en masse des nanoparticules de dioxyde de titane (Aeroxide® TiO<sub>2</sub> P25 de Evonik Degussa) a été élaborée au laboratoire. Le TiO<sub>2</sub> utilisé pour ce faire possède une pureté très élevée en TiO<sub>2</sub> avec une surface spécifique de 50 ± 15 m<sup>2</sup>/g. Il est constitué de deux phases cristallographiques différentes de TiO<sub>2</sub> - l'anatase et le rutile - avec un rapport 80/20%. Les tailles des cristallites d'anatase mesurées au DRX sont comprises entre 22 et 23 nm et celles de rutile entre 32 et 40 nm (Motzkus *et al.*, 2014).

Trois peintures ont été étudiées: la peinture dite « modèle » avec 5% en masse de nanoparticules, une peinture acrylique non nano-additivée utilisée comme référence nommée « peinture base », et une peinture « commerciale » contenant des particules de TiO<sub>2</sub> dont une partie est à l'état nanoparticulaire. Ces peintures ont été appliquées sur des plaques de Placoplatre BA13 de 10x10 cm<sup>2</sup>. Le tableau 1 présente les différentes masses déposées et les écart-types associés sur les 45 échantillons pour les trois peintures étudiées.

Tableau 1- Masses de peintures déposées et écarts-types associés pour 45 échantillons étudiés

	<b>Masse moyenne déposée (g)</b>	<b>Ecart type sur 45 échantillons</b>
<b>Peinture "Modèle"</b>	2,55	0,24
<b>Peinture "Commerciale"</b>	1,86	0,22
<b>Peinture "Base"</b>	7,10	0,37

Les propriétés physico-chimiques de ces peintures ont été caractérisées par différentes techniques : microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse dispersive en énergie (EDX), spectroscopie infrarouge (IRTF), spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) et une analyse thermogravimétrique (ATG). Les analyses MEB-EDX montrent la présence de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> en surface et au sein des échantillons pour les peintures « modèle » et « commerciale ».

### 2.2. Scénarios de vieillissement

Les trois matériaux précités ont été soumis à différents scénarios de vieillissement représentatifs des conditions environnementales et des conditions d'usage rencontrées dans les environnements intérieurs (humidité, température, oxydation, nettoyage et abrasion mécanique). La Figure 1 présente les différents vieillissements réalisés sur les plaques de peintures testés :

- des variations de températures de 5 à 42 °C et d'humidité relative de 15 à 90 % au sein d'une chambre climatique jusqu'à 96 jours d'exposition (T 96j),
- des expositions à l'ozone pendant 24 heures à différents temps de vieillissement (cf. Figure 1) afin d'étudier l'impact de l'oxydation,
- des nettoyages par lingettes humidifiées avec de l'eau Milli-Q à différents temps de vieillissement (cf. Figure 1),
- des sollicitations mécanique pour des matériaux non-vieillis (T<sub>0</sub>) et vieillis à T= 54 jours et T= 96 jours afin d'étudier le relargage particulaire sous forme d'aérosols.

Les sollicitations mécaniques ont été réalisées sur des plaques ayant subi (1) - aucun vieillissement (conservation à température constante ~20°C et humidité de 50% à T<sub>0</sub>, T54j et T 96j), (2) - des vieillissements dans la chambre climatique jusqu'à T54j et T96j, (3) - des vieillissements dans la chambre climatique jusqu'à T54j avec 3 nettoyages (T24j - T50j) et jusqu'à T96j avec 6 nettoyages (T24j- T91j) et (4) - des vieillissements dans la chambre climatique jusqu'à T54j avec 5 expositions à l'ozone (T23j - T50j) et jusqu'à T96j avec 10 expositions à l'ozone (T23j- T91j).

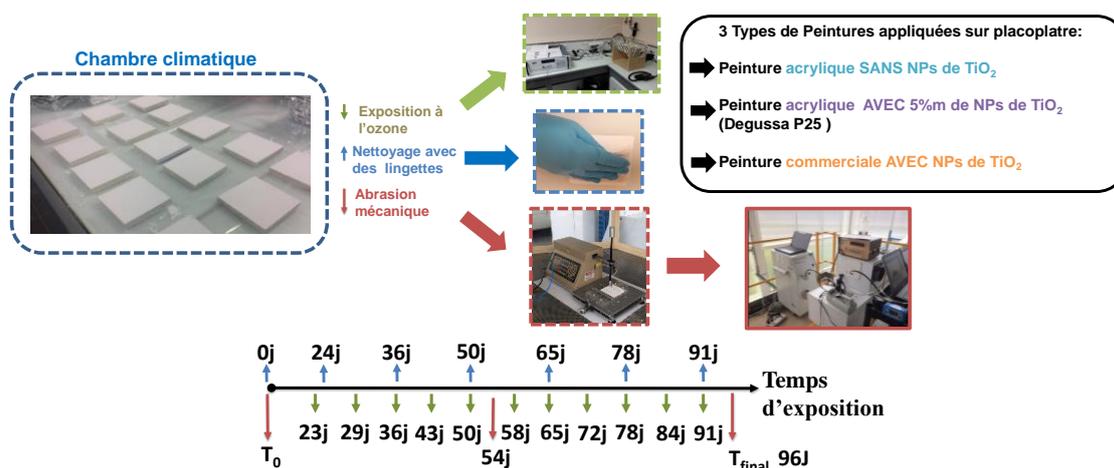


Figure 1. Méthodologie et scénarios de vieillissement

### 2.3. Dispositif expérimental et méthodes de mesure concernant l'abrasion mécanique

Les sollicitations mécaniques ont été réalisées à l'aide d'un abrasimètre linéaire TABER modèle 5750. Cet abrasimètre permet de mesurer notamment la résistance à l'abrasion (liée à la perte de masse lors d'un essai) et d'évaluer les propriétés des produits finis. Cet appareil possède un bras amovible sur lequel est positionné un tampon abrasif. Le mouvement linéaire effectué va créer une sollicitation mécanique par frottement au niveau du matériau testé provoquant ainsi un relargage particulaire sous forme d'aérosol.

Les paramètres de test que l'on peut faire varier avec ce dispositif sont: la longueur de course, la vitesse du bras, les charges imposées sur le bras et les tampons abrasifs (nature et diamètre). Deux protocoles d'abrasions ont été élaborés. Le premier correspond à une situation d'abrasion forte et complète de la peinture et le second à une abrasion plus modérée et partiellement. Les paramètres fixés pour les deux protocoles sont donnés dans le Tableau 2.

Tableau 2- Paramètres d'essais pour les deux protocoles d'abrasion des plaques de peinture

Type d'Abrasion	Force normale exercée (N)	Vitesse (cycles/min)	Temps d'abrasion	Nombre de cycles (aller-retour du bras)
Modérée	3,4	75	2 min	150
Forte	8,3	60	30 s	30

Pour tous les essais, la longueur de parcours a été fixée à 7,6 cm afin d'abraser la plus grande surface des plaques. Le tampon abrasif utilisé (H18), constitué d'argile vitrifiée, a un diamètre de 19 mm. Pour chaque type de peinture et de scénario testé, trois essais ont été réalisés pour chacun des deux protocoles d'abrasion, soit en tout 165 essais. Afin d'étudier le relargage particulaire sous forme d'aérosols lié à ces deux scénarios d'abrasion, l'abrasimètre Taber a été mis en place dans une enceinte expérimentale (Ramalho *et al.*, 2007) permettant de confiner et d'acheminer l'émission particulaire à des sondes de prélèvement. Trois analyseurs en temps réel (APS 3321, DMS 500, CPC 3007) ont été utilisés afin de mesurer la concentration en nombre et la granulométrie des particules sur une gamme de taille de 5 nm à 20 µm. De plus, des prélèvements sur grilles de microscopie TEM à l'aide d'un Mini Particle Sampler (MPS) ont été réalisés afin d'analyser la morphologie, la taille et la composition chimique des particules émises grâce à des mesures *a posteriori* par MEB-EDX.

## 3. RESULTATS PRELIMINAIRES SUR LA CARACTÉRISATION DE L'AÉROSOL PRODUIT LORS D'ABRASION DES PEINTURES

Les distributions granulométriques en nombre des aérosols produits en fonction du temps lors d'un essai d'abrasion forte (abrasion complète de la peinture sur la plaque) dans le cas de la peinture « modèle » sont présentées Figure 2.

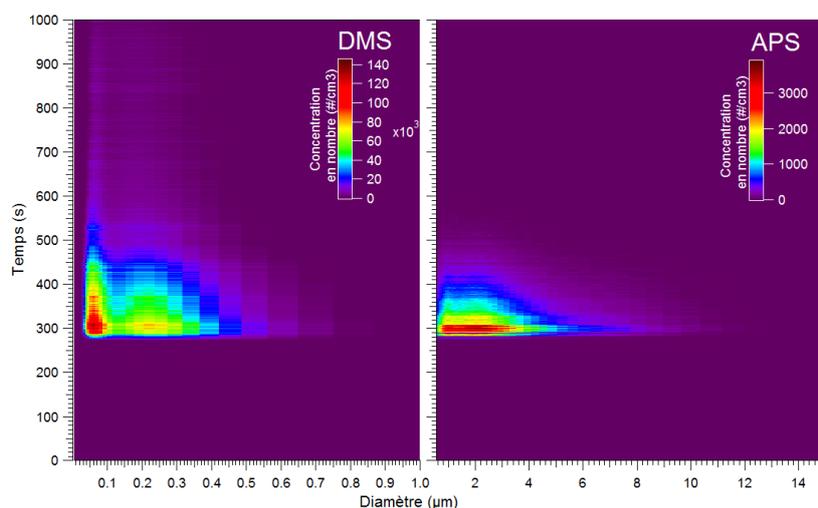


Figure 2. Distributions granulométriques en nombre des aérosols produits en fonction du temps lors d'un essai d'abrasion forte dans le cas de la peinture « modèle ».

Les résultats préliminaires lors de l'abrasion mécanique sur les échantillons de peinture nano-additivés « modèle » montrent l'émission d'aérosols caractérisés par trois populations de particules autour de 60 nm, 200 nm et 2 µm (cf. Figure 2).

Les résultats de caractérisation des aérosols générés dans le cas des différentes peintures associées aux différents scénarios de vieillissement sont en cours d'analyse. Ils seront présentés lors du Congrès Français sur les Aérosols 2018.

## REFERENCES

- Göhler D., Hillemann L. and Stintz M. (2011) Sanding induced nanoparticles release into air from artificially aged/weathered surface coatings, Proc. in European Aerosol Conference 2011, Manchester.
- Golanski L., Gaborieau A., Guiot A., Uzu G., Chatenet J., and Tardif F. (2011) Characterization of abrasion-induced nanoparticle release from paints into liquids and air, J. Phys.: Conf. Ser. 304 012062.
- Kaegi R., Ulrich A., Sinnet B., Vonbank R., Wichser A., Zuleeg S., Simmler H., Brunner S., Vonmont H., Burkhardt M. and Boller M. (2008) Synthetic TiO<sub>2</sub> nanoparticle emission from exterior facades into the aquatic environment. Environmental Pollution, 156(2), 233-239.
- Maggos T., Bartzis J.G., Liakou M. and Gobin C. (2007) Photocatalytic degradation of NO<sub>x</sub> gases using TiO<sub>2</sub>-containing paint: a real scale study, J. Hazard Mater, 146, 668-673.
- Manixay S., Delaby S., Gaie-Levrel F., Wiart M., Motzkus C. and Bencsik A. (2017) In vivo evaluation of the potential neurotoxicity of aerosols released from mechanical stress of nano-TiO<sub>2</sub> additived paints in mice chronically exposed by inhalation, Journal of Physics: Conference Series, Volume 838, 2017, article number 012025. doi :10.1088/1742-6596/838/1/012025.
- Motzkus C., Gaie-Levrel F., Ausset P., Maillé M., Baccile N., Vaslin-Reimann S., Idrac J., Oster D., Fischer N. and Macé T. (2014) Impact of batch variability on physicochemical properties of manufactured TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> nanopowders, Powder Technology, 267, 39-53.
- Pacheco-Torgal, F. and Jalali, S. (2011) Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials, Construction and Building Materials, 25(2), 582-590.
- Ramalho O., Akoua JJ., Derbez M. et al. (2007) Caractérisation physico-chimique et étude du transport des particules dans les locaux, Programme PRIMEQUAL Particules, Rapport final.
- Ricaud M. (2012) Le Moniteur - Nanomatériaux, Prévention et Risques, Les nanotechnologies envahissent le BTP, INRS, n°5651.
- Shandilya N. (2015) study of the (nano-) particles emission during mechanical solicitation and environmental weathering of the products, PhD thesis, Université de Technologie de Compiègne.
- Som C., Wick P., Krug H. and Nowack B. (2011) Environmental and health effects of nanomaterials in nanotextiles and façade coatings. Environ. Int, 37, 1131-1142.