HAL
open science

Relargage de dioxide de titane nanoparticulaire dans les milieux environnementaux à partir de nanomatériaux

Olivier Aguerre-Chariol, Christophe Bressot

To cite this version:

Olivier Aguerre-Chariol, Christophe Bressot. Relargage de dioxide de titane nanoparticulaire dans les milieux environnementaux à partir de nanomatériaux. Rapport Scientifique INERIS, 2017, 2016-2017, pp.18-19. ineris-01869654

HAL Id: ineris-01869654

https://ineris.hal.science/ineris-01869654

Submitted on 6 Sep 2018

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.

RELARGAGE DE DIOXIDE DE TITANE NANOPARTICULAIRE DANS LES MILIEUX ENVIRONNEMENTAUX À PARTIR DE NANOMATÉRIAUX

Contributeurs

Olivier AGUERRE-CHARIOL,

Christophe BRESSOT

Le dioxyde de titane sous forme nanoparticulaire est une substance photocatalytique produite depuis quelques décennies. Elle trouve des usages industriels dans des domaines variés, tels que la protection anti-UV (crèmes solaires) ou les matériaux auto-nettoyants et antibactériens (pare-brises ou façades en verre, ciments, revêtements de façade, revêtements antibactériens). La forte croissance de ces usages pose la question des expositions éventuelles des milieux environnementaux (et par voie de conséquence des populations) aux relargages pouvant être provoqués par les sollicitations diverses subies par les matériaux contenant cette substance, au cours de leur cycle de vie.

TRAVAUX

L'Ineris a récemment effectué deux études ciblées sur cette problématique. La première est axée sur la phase d'usage et concerne le relargage d'aérosols induit par l'abrasion mécanique de carrelages auto-nettoyants recouverts d'un revêtement chargé en dioxyde de titane à l'état nanoparticulaire. La deuxième étude est axée sur la fin de vie et concerne le relargage par lixiviation de ciments chargés en dioxyde de titane à l'état nanoparticulaire.

Dans la première étude, des carrelages ont été soumis à une abrasion mécanique selon un protocole standardisé **(figure 1)**. Les aérosols émis ont été caractérisés en termes de nature et de quantités émises. Dans ces conditions, l'émissivité a été multipliée par 175 entre le carrelage classique et son équivalent avec dépôts de nano-TiO_2 antibactérien en surface. Les objets recueillis par échantillonnage par *mini particle sampler* (MPS) et caractérisés par microscopie électronique en transmission (MET) sont majoritairement des débris de carrelage sans dioxyde de titane avec une fraction minoritaire contenant des nano-objets agrégés ou agglomérés submicroniques ou microniques de nano-TiO_2 **(figure 2)**. Les carrelages avant dépôt de nano-TiO_2 ont des surfaces irrégulières qui facilitent l'accroche lors du processus de fabrication ce qui explique la forte émissivité de ces surfaces par abrasion de cette rugosité. On constate donc que les carrelages revêtus, possédant une rugosité supérieure pour faciliter l'accrochage du revêtement, conduisent à une émissivité particulaire beaucoup plus importante, dont une fraction minoritaire (non quantifiable dans l'état de l'art actuel) est constituée de nano-objets agrégés ou agglomérés de nano-TiO_2.

Les objectifs principaux de la deuxième étude (effectuée dans le cadre d'une thèse co-encadrée avec le CEREGE) étaient d'identifier les mécanismes de relargage, et en particulier d'élucider le rôle du gradient de porosité qui se développe dans la matrice cimentaire durant la lixiviation. Pour cela, plusieurs ciments de porosité initiale croissante et contenant 2,8 % (en poids) de nano-TiO_2 ont été fabriqués et soumis à un protocole de lixiviation qui permet de séparer et quantifier (par ICP-AES) les fractions particulaires et dissoutes. L'examen de la littérature

Figure 1 /
Description du montage d'abrasion de carrelage avec l'abrasimètre Taber®.

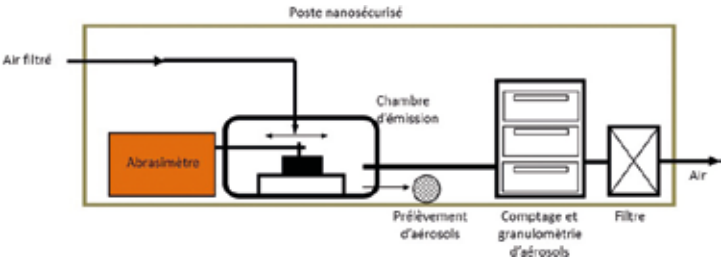
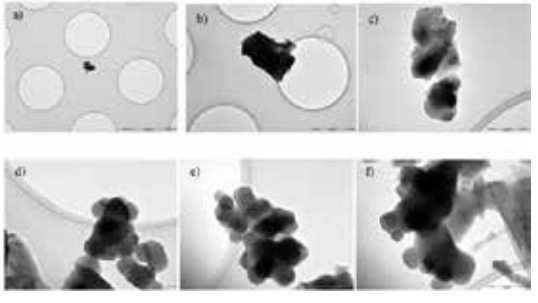


Figure 2 /
Particules ou NOAA recueillis sur grilles MET pendant le test d'abrasion. Dans a) le silicium domine la particule.
Dans b) Zr (97 %) domine les particules.
Dans c) composite contenant du nano-TiO_2 (avec 20 % de Si).
Dans d), e) et f) NOAAs de nano-TiO_2 (minoritaires).



permet d'estimer que ce protocole est grossièrement équivalent à quelques années de vieillissement en conditions réelles. Les matrices cimentaires ont été, en parallèle, caractérisées par des techniques physiques (X-ray µ-fluorescence (µ-XRF), micro and nano X-ray computed tomography (X-ray CT)) et microscopies électroniques à balayage et en transmission (MEB et MET).

RÉSULTATS

Ces techniques d'analyse physique ont permis d'évaluer l'évolution de l'épaisseur de la couche altérée de surface en fonction du temps de lixiviation. Elles ont montré une dissolution partielle de la matrice cimentaire (chute de la concentration en calcium).

Après 7 jours de lixiviation, on observe un relargage uniquement sous forme particulaire **(figure 3)**. Il correspond à environ 0,02 % de la masse totale de nano-TiO_2 initialement présente et environ à 0,2 % de la masse présente dans la couche altérée. Il n'y a pas de dissolution. Le relargage est légèrement plus important dans les ciments les plus poreux. La dissolution partielle de la matrice cimentaire conduit au relargage de particules de dioxyde de titane isolées et non recouvertes de matrice cimentaire (contrairement à ce qui est observé dans d'autres matériaux, tels que les polymères par exemple).

L'épaisseur de la couche altérée augmente avec le temps de lixiviation, et ce d'autant plus vite que la porosité initiale du ciment est élevée **(figure 4)**. La porosité augmente également dans cette couche altérée.
Les mécanismes identifiés sont, dans l'ordre chronologique :

- la dissolution partielle de la matrice cimentaire ;
- l'augmentation de porosité dans la couche altérée ;
- le transfert de particules de nano-TiO_2 dans la solution remplissant les pores ;
- la diffusion de ces particules vers la surface.

Cependant, les relargages observés sont notablement inférieurs à ceux qui seraient induits par les mécanismes ci-dessus, ce qui semble impliquer des mécanismes de rétention des nanoparticules au sein de la couche altérée, même si la dégradation de celle-ci est importante. Cette rétention pourrait être due à une morphologie spécifique du réseau poreux (faible connectivité, goulots d'étranglement). Une prochaine étape pourrait consister à utiliser des protocoles de vieillissement plus réalistes (pluie, UV, cycles de température...).

ABSTRACT /

The increasing use of nano-sized titanium dioxide in various building materials raises the question of the possible release of nanoparticles over the lifecycle of these materials.
Ineris has completed two studies on this topic: a first on the characterization of the release of aerosols under mechanical stress, the second on the release of particles in water by building materials during leaching experiments.
Self-cleaning tiles covered with a coating containing nano-sized titanium dioxide have been submitted to a standardized mechanical abrasion. Aerosols have been quantified in terms of nature and quantity. It appears that emissions from coated tiles are far more important than those produced by uncoated reference tiles. This is explained by the higher rugosity of coated tiles.
Samples of controlled porosity cement containing nano-sized titanium dioxide have been submitted to a static leaching test. The increase in porosity induced an increase in the thickness of the surface layer affected by partial dissolution of calcium. This leads to a greater release of nano-sized TiO_2 in this altered layer; however, only a small fraction reaches the surface and is actually released, because of blocking mechanisms in narrow pores or bottlenecks.

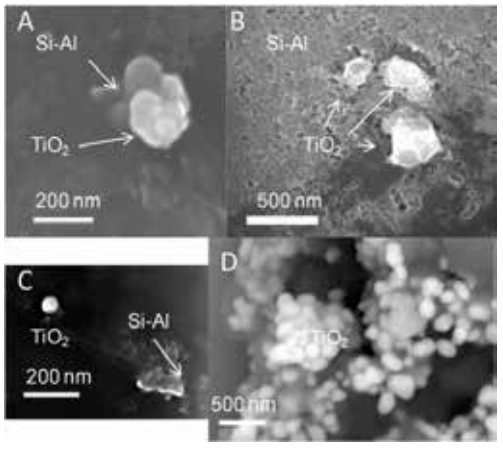
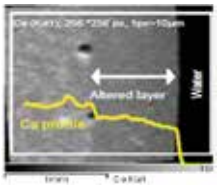
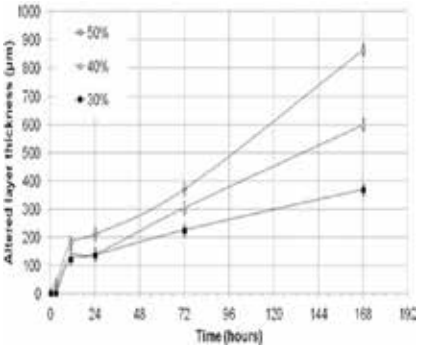


Figure 3 / Images MEB de particules lixiviées après 168 h (ciment 40 %). Compositions chimiques déterminées par microanalyse EDS.

Figure 4 / Variations de l'épaisseur de la couche altérée en fonction du temps, pour les trois porosités de ciment.



Cartographie élémentaire du calcium obtenue sur une section transverse par µ-XRF, matérialisant le profil de concentration de Ca et la position du front d'altération.