

RAPPORT D'ÉTUDE
N° DRC-17-157029-00461A

16/05/2017

**Caractérisation de l'émissivité et de l'écotoxicité
d'une lasure dopée en nanoparticules de cérium**

INERIS

maîtriser le risque |
pour un développement durable |

Caractérisation de l'émissivité et de l'écotoxicité d'une lasure dopée en nanoparticules de cérium

Direction des Risques Chroniques - DRC

Pôle Dangers et Impact sur le vivant - VIVA
Unité Expertise et Essais en Ecotoxicologie - EXES

Pôle Caractérisation de l'Environnement - CARA
Unité Innovation pour la mesure - NOVA

Client : MEEM

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

Nicolas MANIER, Christophe BRESSOT

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

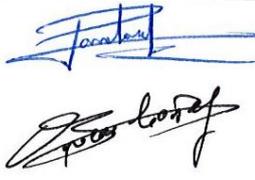
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Nicolas MANIER Christophe BRESSOT	Pascal PANDARD Olivier AGUERRE	Eric THYBAUD Marc DURIF
Qualité	Ingénieur de l'unité EXES Ingénieur de l'unité NOVA	Responsable de l'unité EXES Responsable de l'unité NOVA	Responsable du pôle VIVA Responsable du pôle CARA
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

1. RESUME.....	6
2. INTRODUCTION ET RAPPEL DES OBJECTIFS	7
3. MATERIAU ET PRODUITS TESTES	8
3.1 Préparation de la lasure dopée en CeO ₂	9
3.2 Application sur bois	10
4. SYSTEME ET PROTOCOLE D'ABRASION ET DE COLLECTES DES POUSSIERES D'EJECTION	10
5. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES RESIDUS DE PONÇAGE	11
5.1 Distribution en taille par CPS	11
5.2 Analyse MET/EDS des particules	12
6. CARACTERISATION DE L'ECOTOXICITE DES LASURES ET DES RESIDUS ISSUS DU PONÇAGE	14
6.1 Protocole de mis en suspension des résidus de ponçage.....	14
6.2 Ecotoxicité des nanoparticules de CeO ₂ , de la lasure, et de la lasure dopée en CeO ₂ avant application et abrasion	16
6.3 Caractérisation de l'écotoxicité des résidus de lasure non dopée (rLnD) et des résidus de lasure dopée en nanoparticules de CeO ₂ (rLD)	17
6.3.1 Essais d'inhibition de la mobilité des daphnies	17
6.3.2 Essais d'inhibition de la reproduction des cériodaphnies.....	18
6.3.3 Essais d'inhibition de la croissance des microalgues d'eau douce	19
7. BILAN	20
8. REFERENCES	21

1. RESUME

Nous avons caractérisé le relargage de nanoparticules et « nano-objets, agglomérats et agrégats » (NOAAs) émis lors de l'abrasion par ponçage d'une lasure contenant un additif commercial à base de nanoparticules de cérium ($n\text{CeO}_2$). Les résultats obtenus ont été comparés à la même lasure sans ajout de $n\text{CeO}_2$. Qu'il s'agisse des résidus de lasure non dopée (LnD) ou dopée en CeO_2 (LD) l'analyse morphologique des particules émises a mis en évidence un grand nombre d'objets tant submicroniques que supermicroniques. Il est cependant à noter que la fraction submicronique domine en nombre. Aucune nanoparticule de CeO_2 à l'état libre n'a pu être observée. La présence de cérium est cependant détectée dans les objets issus du ponçage de la lasure dopée en CeO_2 . La distribution en taille (mesures CPS) des poussières de ponçage provenant de la lasure dopée en CeO_2 a mis en évidence la présence de particules de taille plus fine (mode = 60 nm) en comparaison avec les poussières de ponçage issues de la lasure non dopées en CeO_2 (mode = 311 nm).

Dans un deuxième temps, l'écotoxicité pour le milieu aquatique de la suspension de nanoparticules, de la lasure et du mélange lasure/ $n\text{CeO}_2$, ainsi que des poussières de ponçage a été caractérisée.

Les résultats obtenus font apparaître une toxicité chronique plus importante de la lasure dopée en CeO_2 en comparaison avec cette même lasure sans CeO_2 .

Concernant les essais menés sur les résidus de lasure (poussières), on note une différence moins marquée entre les résidus provenant de la lasure CeO_2 non dopée et ceux provenant de la lasure dopée en CeO_2 en comparaison avec les résultats obtenus sur la lasure avant application et abrasion. Néanmoins, les essais long termes menés concernant l'inhibition de la reproduction des microcrustacés d'eau douce, montrent un effet toxique plus important des résidus de lasure contenant le CeO_2 en comparaison avec les résidus de lasure non dopée.

2. INTRODUCTION ET RAPPEL DES OBJECTIFS

On trouve aujourd'hui un nombre grandissant de matériaux commerciaux ou d'articles de consommation incorporant des substances à l'état nanoparticulaire. Ces innovations industrielles permettent le plus souvent d'améliorer les propriétés (physique, optique, mécanique...) des matériaux (Mitrano *et al.*, 2015, Piccinno *et al.* 2012). Cependant, la présence de ces nanoparticules dans les biens de consommation augmente également les risques d'exposition pour l'homme et son environnement par le relargage possible, au cours du cycle de vie, de nanoparticules ou « nano-objets, agglomérats et agrégats » (NOAAs). Si les propriétés physico-chimiques et des propriétés de dangers de certaines nanoparticules sous leur forme initiale commence à être connues, la connaissance de leurs propriétés au cours de leur cycle de vie reste à acquérir. Ces propriétés intrinsèques sont en effet susceptibles d'être modifiées une fois les nanoparticules incluses dans le produit de consommation, mais aussi lors d'un éventuel relargage au cours de son cycle de vie.

Parmi les biens de consommation, les matériaux BTP sont particulièrement visés. On trouve aujourd'hui un grand nombre de matériaux tels que les peintures, les lasures, les bétons, les faïences contenant dans leur matrice ou en surface des nanoparticules comme le dioxyde de titane (TiO₂), le dioxyde de cérium (CeO₂), l'oxyde de zinc (ZnO), de même que des additifs à base de nanoparticules, destinés à améliorer les propriétés initiales d'un matériau (protection UV, anti rayure, action antifongique ou antibactérienne). C'est le cas par exemple des additifs utilisés pour l'amélioration des peintures et lasures. Ces produits, le plus souvent utilisés pour des applications extérieures, sont susceptibles de subir une détérioration au cours de leur utilisation, par l'action passive des conditions météorologique (UV, chaleur, lessivage, érosion), ou encore par des phénomènes d'abrasion volontaire ou non tel que le nettoyage ou le ponçage des surfaces par exemple.

Dans ce contexte l'INERIS a entrepris des travaux dont l'objectif est de fournir des connaissances et une méthodologie pour la caractérisation du relargage potentiel des nanoparticules et/ou NOAAs. Dans un premier temps l'objectif de ce travail était de caractériser l'émissivité et l'écotoxicité aquatique de nanoparticules de CeO₂ contenu dans une lasure destinée à la protection du bois.

Ainsi, les protocoles pour la réalisation d'essais de vieillissement et de contraintes mécaniques (abrasion) sur des matériaux BTP (lasure avec et sans CeO₂) ont été définis et mis en œuvre. Les résidus obtenus ont été caractérisés quant à leur dangerosité pour l'environnement aquatique. A cette fin, un protocole de récupération des résidus et de mis en suspension a été également défini et mis en œuvre.

La présente note réalisée dans le cadre du programme d'appui DRC54 (opérations B et C), synthétise le travail effectué et les principaux résultats obtenus au cours de l'année 2016.

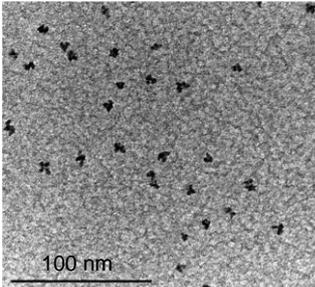
3. MATERIAU ET PRODUITS TESTES

Les matériaux suivant ont été utilisés pour les besoins de cette étude :

- Une lasure commerciale incolore : Lasure 4 ans (Colors, Castorama) ;
- Une suspension de nanoparticules de cérium (CeO_2) spécifiquement destinée à être ajoutée aux lasures : Nanobyk-3810 (Nanobyk®, Byk company)

L'ajout de l'additif contenant les nanoparticules de CeO_2 permet d'apporter une protection long terme aux rayonnements UV et de stabiliser le film de revêtement pour empêcher sa dégradation. En outre, aucun effet sur la brillance et la transparence de la lasure n'est observable en raison de la taille nanométrique du CeO_2 . Les propriétés physico-chimiques de la suspension de nanoparticules de CeO_2 sont résumées dans le tableau 1 et sur la figure 1.

Tableau 1 : Caractéristiques de la suspension de nanoparticules de cérium testée

Désignation	Dispersant	Taille primaire des particules	Surface Spécifique (BET)	Enrobage	Illustration
(Nanobyk-3810) Suspension de nanoparticules de dioxyde de cérium	Eau	10 nm	84,15 m ² /g	Citrate de triammonium	

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 9,149	Peak 1: 10,09	100,0	3,200
Pd: 0,092	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,857	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality : Good			

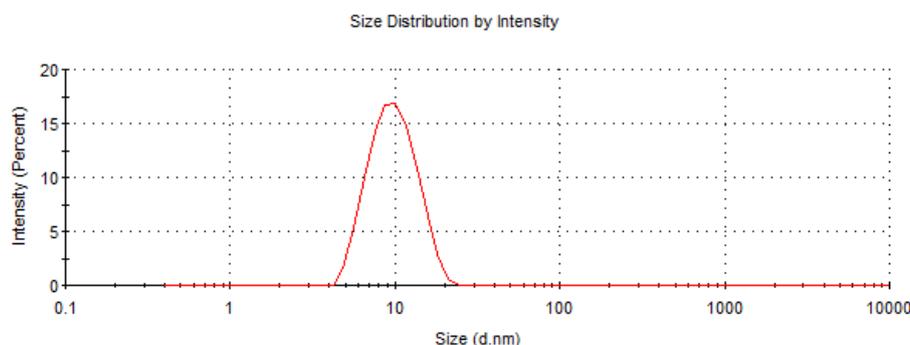


Figure 1 : Distribution en taille de la suspension de nanoparticules de cérium mesurée par diffusion quasi-élastique de la lumière (DQEL).

3.1 PREPARATION DE LA LASURE DOPEE EN CeO₂

La lasure dopée a été préparée conformément aux recommandations du fabricant. Ainsi une lasure contenant 7 % (V/V) du produit Nanobyk a été réalisée par dilution de cette suspension commerciale dans la lasure (Colors, Castorama) et homogénéisée manuellement. Les analyses par granulomètre centrifuge (CPS) réalisées permet une description de la granulométrie de dispersion complexe et polydisperse. Cela est rendu possible par la technologie employée. La CPS est une centrifugation par disque tournant qui sépare les particules selon leur taille. Les particules sont détectées par absorption de lumière : l'intensité transmise est enregistrée en permanence et convertie par le logiciel en distributions de tailles, par application de la loi de Stokes. La gamme de mesure peut aller de 5 nm à 40 µm. Cette technique possède une plus large gamme de mesure, et une fiabilité plus grande que la DQEL, car elle est moins sensible à la présence de grosses particules ou à la diffusion multiple.

La comparaison entre la distribution en taille de la lasure témoin sans ajout de Cérium (LnD) et celle du mélange contenant du nano-CeO₂ (LD) montre la détection d'objets en suspension de plus grandes tailles en présence des nanoparticules. Le mode principal de 22 nm de la lasure est déplacé vers 33 nm par l'introduction de nano-CeO₂. La lasure monodisperse de départ devient également polydisperse après addition de la dispersion d'oxyde de cérium (cf. figure 2). Un mode secondaire à 40 nm montre l'apparition d'objets de plus grandes tailles.

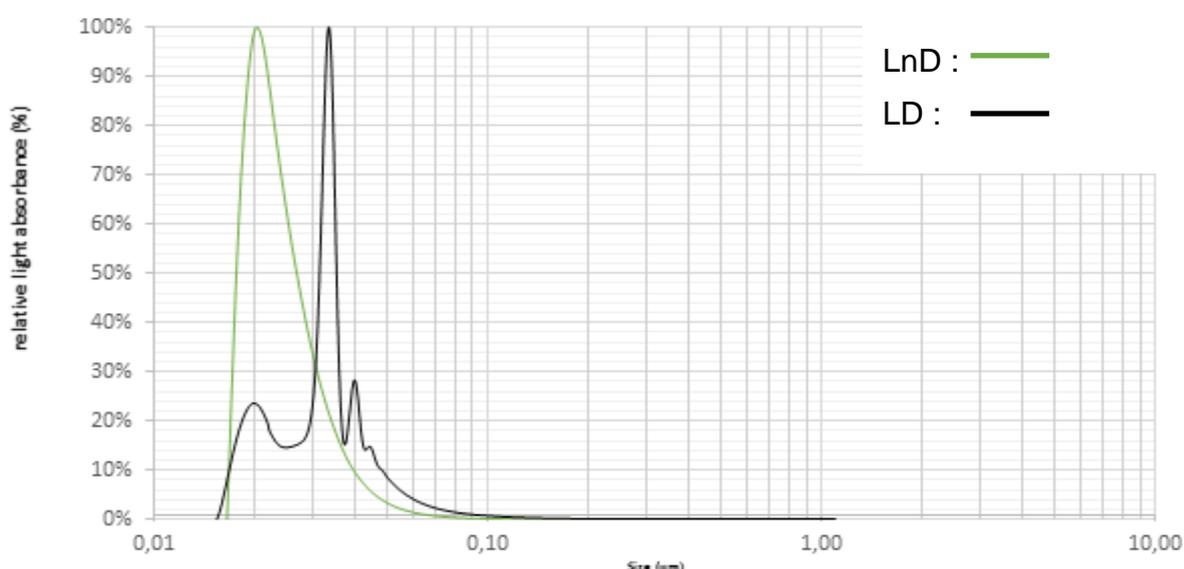


Figure 2 : Distribution en taille de la lasure non dopée en CeO₂ (LnD) et de la lasure dopée (LD). Moyenne sur 2 essais obtenue par CPS.

L'addition de nanoparticules dans un produit ne conduit donc pas nécessairement à la diminution en taille de la granulométrie du mélange obtenu. En effet, de tels mélanges mènent régulièrement à l'observation de formes agrégées ou agglomérées de nanoparticules (Nadler et al., 2008).

3.2 APPLICATION SUR BOIS

La lasure non dopée (LnD) et la lasure dopée en CeO₂ (LD) ont été appliquées manuellement sur des lames de pin multi-usages. Trois couches de lasure ont été déposées avec un séchage de 2 jours minimum entre chaque couche. L'ensemble a ensuite été séché à l'air libre pendant trois mois avant abrasion.

4. SYSTEME ET PROTOCOLE D'ABRASION ET DE COLLECTE DES POUSSIÈRES D'EJECTION

Un protocole d'abrasion permettant la récupération de particules "large spectre" sans discrimination de taille *a priori* a été mis au point (cf. figure 3 et figure 4). Ce protocole utilise une ponceuse électrique du commerce. Les poussières d'éjection sont ainsi récupérées dans la chambre d'émission. Les particules les plus fines (inférieures à 10 µm) sont prélevées séparément du reste de l'aérosol à l'aide d'une tête C.a.th.i.a (Capteur Alvéolaire, Thoracique et Inhalable d'Aérosols) suivant un protocole proche de ce qui se fait pour l'amiante (AFNOR, 1996). Ce protocole permet ainsi de collecter les aérosols émis lors de l'action de ponçage des planches lasurées dans le but de pouvoir étudier leurs propriétés physico-chimiques, mais aussi les effets potentiels pour l'environnement.

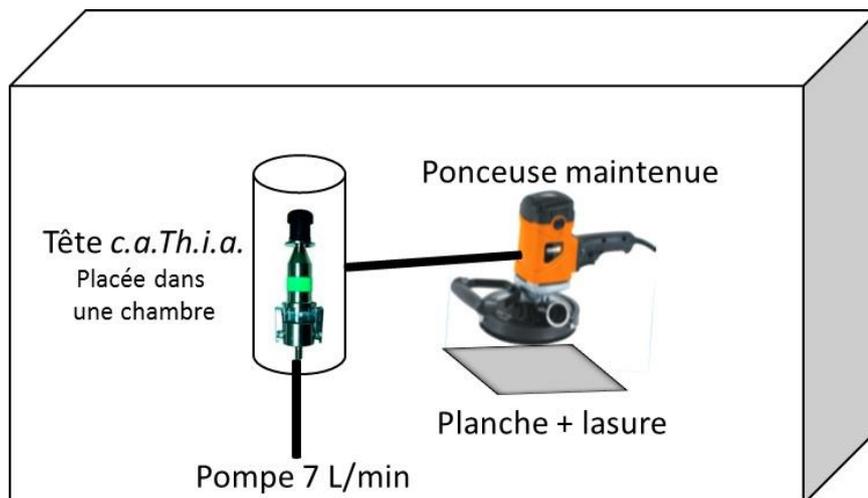


Figure 3 : Essais de ponçage et de récupération de particules. Ponçage d'une heure réalisé avec une ponceuse Fieder FPB 140 1500 W. 30 mg de poudre < 10 µm ; 10 -15 g de poudre déposée dans la chambre d'émission.

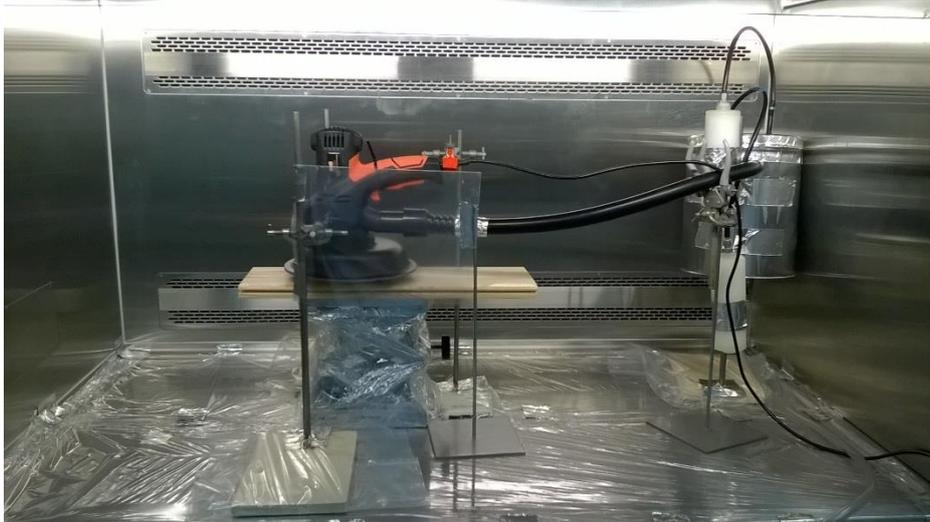


Figure 4 : Photo du montage de récupération des aérosols et de la poussière lors des essais de ponçage.

5. CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES RESIDUS DE PONÇAGE

Dans la cadre de ces essais, seules les particules émises autour de la ponceuse ont été recueillies (figure 3). Elles ont été dispersées en milieu aqueux et analysées en tailles par CPS et en morphologie et composition par TEM/EDS (Transmission Electron Microscopy / Energy Dispersive Spectroscopy).

5.1 DISTRIBUTION EN TAILLE PAR CPS

Les résultats de distribution en taille obtenus par CPS sont présentés sur la figure 5. Le mode principal de ces particules est submicronique. Il équivaut à 311 nm pour la lasure sans Ce et à 60 nm pour la lasure dopée en CeO₂. Un déplacement vers les petites tailles est clairement observé. Ainsi, l'ajout de la suspension de nanoparticules de cérium dans la lasure entraîne une différenciation granulométrique des poussières émises lorsque celle-ci est soumise à l'abrasion en comparaison avec cette même lasure non dopée en CeO₂.

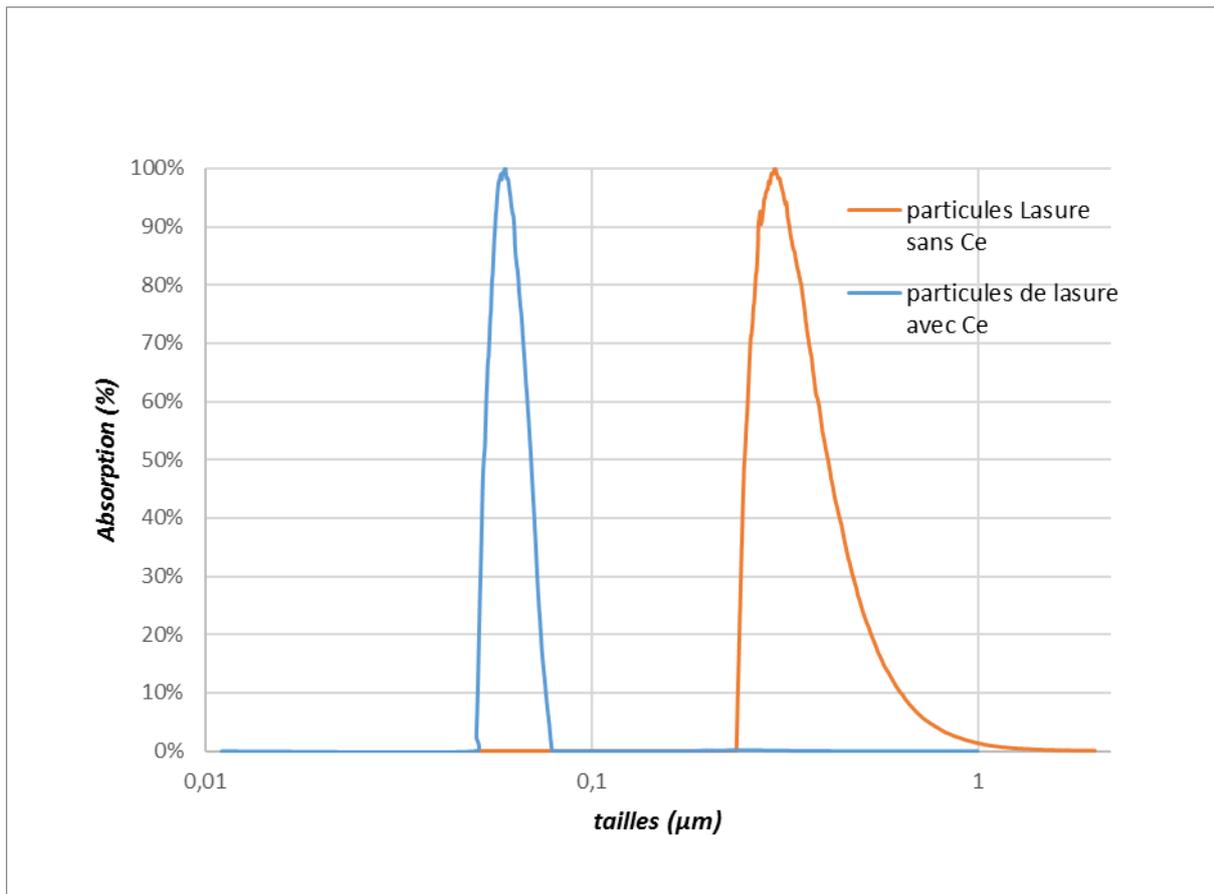


Figure 5 : Distributions en tailles des poussières de lasures recueillies lors du ponçage.

5.2 ANALYSE MET/EDS DES PARTICULES

Que ce soit pour les résidus de lasure non dopée (LnD) ou dopée en CeO_2 (LD) l'analyse morphologique des particules met en évidence un grand nombre d'objets tant submicroniques que supermicroniques. Cependant il est à noter que la fraction submicronique domine en nombre. Ce constat confirme les observations précédentes réalisées par CPS. Concernant les résidus de lasure dopées en CeO_2 , les analyses complémentaires EDS montrent effectivement la présence de cérium dans les objets les plus importants (taille supérieure à $1 \mu\text{m}$) (figure 6 et figure 7). La présence de cérium n'est pas à exclure dans les objets plus petits, bien que la détection soit rendue plus difficile. En revanche, aucune particule de CeO_2 à l'état libre n'a pu être mise en évidence sur les échantillons analysés.



Figure 6 : Particule de 10-20 μm déposées sur grille MET. Des objets submicroniques sont également distinguables.

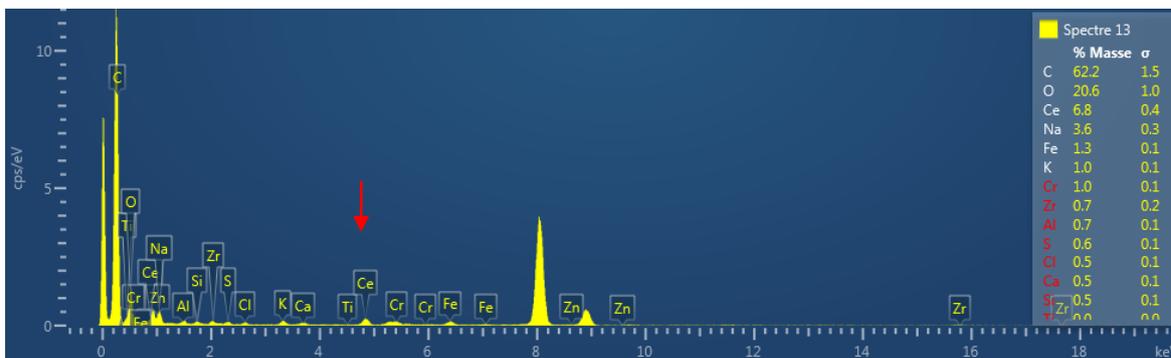


Figure 7 : Analyse EDS (m/m) de la particule supermicronique de la figure 6. Forte concentration en C (62,2 %) et O (20,6 %) en présence de Ce (6,8 %) [flèche rouge]

6. CARACTERISATION DE L'ECOTOXICITE DES LASURES ET DES RESIDUS ISSUS DU PONÇAGE

Une première série d'essais a été réalisée dans le but de renseigner sur l'écotoxicité intrinsèque de la lasure non dopée (LnD), de la suspension de nanoparticules de CeO₂ (NanoByk-3810) et du mélange lasure/nanoparticules de CeO₂ (7 %) (lasure dopée : LD).

L'écotoxicité des résidus (poussières d'éjection) issus de l'action de ponçage des lames de pin recouvertes de lasure non dopée (rLnD) et de lasure dopée (rLD) a été caractérisée dans un second temps. Un protocole de mise en suspension permettant d'obtenir une suspension homogène de ces résidus et adaptée à la réalisation des essais d'écotoxicologie aquatique a été développé.

L'écotoxicité aquatique a été caractérisée en considérant à la fois des expositions aiguë et chronique (tableau 2).

Tableau 2 : Essais réalisés pour la caractérisation du danger vis-à-vis du milieu aquatique

Organismes	Type d'essai	Temps d'exposition	Référence
Microalgues d'eau douce	Essai d'inhibition la croissance des microalgues d'eau douce (<i>P. subcapitata</i>)	72 heures (chronique)	OCDE 202
Microcrustacés d'eau douce	Essai d'inhibition de la mobilité microcrustacés (<i>Daphnia magna</i>)	48 heures (aiguë)	OCDE 201
	Essai d'inhibition de la reproduction des microcrustacés (<i>Ceriodaphnia Dubia</i>)	8 jours (chronique)	ISO 20665

6.1 PROTOCOLE DE MIS EN SUSPENSION DES RESIDUS DE PONÇAGE

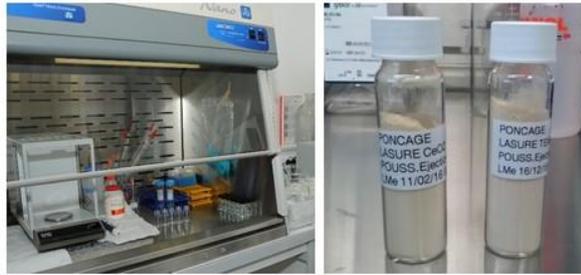
Le protocole de préparation (figure 8) a pour objectif de mettre en suspension les résidus obtenus par l'action de ponçage de la lasure non dopée (rLnD) et de la lasure dopée (rLD) en nanoparticule de cérium. Différentes concentrations en résidus sont ensuite préparées afin de réaliser les essais d'écotoxicité. Ainsi, la quantité nécessaire de poudre a été pesée puis ajoutée à un petit volume de milieu d'essai (eau reconstituée) afin de pré-hydrater l'ensemble des particules. Le volume de milieu nécessaire pour obtenir la concentration maximale de 328 mg de poudre.L⁻¹ a été ajoutée par la suite. Cette suspension a ensuite été soumise aux ultrasons afin de disperser de façon homogène les particules de lasure et de lasure dopée issus du ponçage. Une sonication courte et moyennement énergétique a été réalisée afin de ne pas détériorer le matériau de départ. Ainsi, trois sonications de 40 secondes (amplitude 60 %, pulse 02/02) ont été suffisantes. La suspension obtenue a finalement été mise à agiter pendant 24 heures (350 rpm).

Les concentrations suivantes ont été réalisées par dilution de la suspension initiale : 164 ; 82 ; 41 ; 20,5 mg de résidus.L⁻¹. Les correspondances avec les teneurs potentielles en lasure et dioxyde de cérium sont présentées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Concentrations en résidus de lasure et teneurs potentielles en lasure et CeO₂

Concentration en lasure dans le milieu (%)	↔	Concentration en résidus de lasure (mg.L ⁻¹)	↔	Concentration potentielle en CeO ₂ (mg.L ⁻¹)
0,029	↔	328	↔	4,76
0,014	↔	164	↔	2,38
0,007	↔	82	↔	1,19
0,004	↔	41	↔	0,59
0,002	↔	20,5	↔	0,29

Pesée des quantités nécessaires de résidus de lasure non dopée et de résidus de lasure dopée



Pré-hydratation (eau ultrapure) des résidus de lasure non dopée et/ou de lasure dopée



Sonication
(Amplitude 60%; Pulse 02/02; 3 fois 40 secondes)
Puis agitation magnétique 24 heures (350 rpm)



Préparation des concentrations à tester et exposition des organismes

Figure 8 : Protocole de dispersion des résidus de ponçage de la lasure non dopée et de la lasure dopée en nanoparticule de CeO₂

6.2 ECOTOXICITE DES NANOPARTICULES DE CeO₂, DE LA LASURE, ET DE LA LASURE DOPEE EN CeO₂ AVANT APPLICATION ET ABRASION

Les résultats concernant l'écotoxicité de la suspension commerciale de nanoparticules de dioxyde de cérium sont résumés dans le tableau 4. Dans nos conditions d'essai, les résultats obtenus montrent un effet des nanoparticules de cérium entraînant une inhibition de la croissance des microalgues d'eau douce dès 0,78 mg CeO₂.L⁻¹ avec une valeur de CE₅₀ se situant à 12,7 mg CeO₂.L⁻¹. Cette toxicité a également été notée au cours des essais d'inhibition de la reproduction des cériodaphnies. La concentration entraînant 50 % d'inhibition de la reproduction des organismes a ainsi été calculée à 1,64 mg CeO₂.L⁻¹. En revanche, nous n'avons pas mis en évidence d'effet à la concentration maximale testée (50 mg CeO₂.L⁻¹) au cours de l'essai aiguë d'inhibition de la mobilité des daphnies.

Tableau 4 : Ecotoxicité des nanoparticules de cérium (Nanobyk-3810)

Daphnies (48h)	Microalgues (72h)	Cériodaphnies (8j)
CE ₅₀ > 50 mg.L ⁻¹	CE ₅₀ = 12,7 mg.L ⁻¹	CE ₅₀ = 1,64 mg.L ⁻¹
-	CE ₁₀ = 0,78 mg.L ⁻¹	CE ₁₀ = 1,12 mg.L ⁻¹

La figure 9 illustre les résultats obtenus sur la lasure non dopée et la lasure dopée en CeO₂. On note une inhibition de la mobilité des daphnies (toxicité aiguë) exposée à la lasure non dopée, avec une valeur de CE₅₀ qui se situe à 0,47 % de lasure dans le milieu. La valeur de CE₅₀ calculée pour la lasure dopée en nanoparticules de CeO₂ est similaire (0,46 % de lasure dopée dans le milieu). On ne met donc pas en évidence, pour ce critère, d'effet plus marqué après l'ajout de nanoparticules de CeO₂ dans la lasure. Il est à noter que ce résultat est en accord les résultats précédents qui n'avaient pas mis en évidence d'effet de la suspension de nanoparticules de CeO₂ vis-à-vis des daphnies suite à une exposition court terme (48h). En revanche, concernant les essais d'inhibition de la croissance des microalgues, une écotoxicité plus importante de la préparation de lasure dopée en CeO₂ a été observée en comparaison avec cette même lasure sans ajout de nanoparticules de CeO₂. Les valeurs de CE₅₀ calculées sont respectivement de 0,057 % de lasure dans le milieu pour la lasure non dopée et 0,0095 % de lasure dans le milieu pour la lasure dopée en nanoparticules de CeO₂, soit un rapport de 6 entre les deux valeurs. Un constat similaire a été observé sur la reproduction des microcrustacés (cériodaphnies). Les valeurs de CE₅₀ sont respectivement de 0,08 % de lasure dans le milieu pour la lasure non dopée et 0,014 % de lasure dans le milieu pour la lasure dopée en CeO₂. Ainsi au regard de ces résultats, l'ajout de nanoparticules de CeO₂ augmente l'écotoxicité aquatique de la lasure, si l'on considère les critères d'effets chroniques (croissance des microalgues, reproduction des microcrustacés).

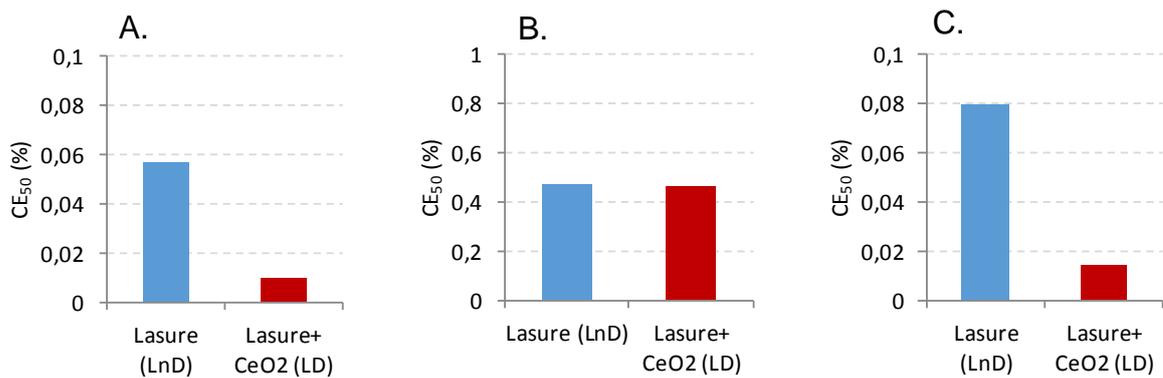


Figure 9 : Ecotoxicité de la lasure et de la lasure dopée en CeO₂ (Nanobyk-3810). A. inhibition de la croissance des microalgues d'eau douce (72h); B. inhibition de la mobilité des daphnies (48h) ; C. inhibition de la reproduction des céridaphnies (8j).

6.3 CARACTERISATION DE L'ECOTOXICITE DES RESIDUS DE LASURE NON DOPEE (rLnD) ET DES RESIDUS DE LASURE DOPEE EN NANOPARTICULES DE CeO₂ (rLD)

Les résultats obtenus sur les résidus de lasure non dopée (rLnD) et les résidus de lasure dopée en nanoparticules de CeO₂ (rLD) sont présentés dans les paragraphes suivants.

6.3.1 ESSAIS D'INHIBITION DE LA MOBILITE DES DAPHNIES

Les essais aigus d'inhibition de la mobilité des daphnies menés sur la suspension contenant les résidus de lasure non dopée et les résidus de lasure dopée en nanoparticules de CeO₂ sont résumés par la figure 10.

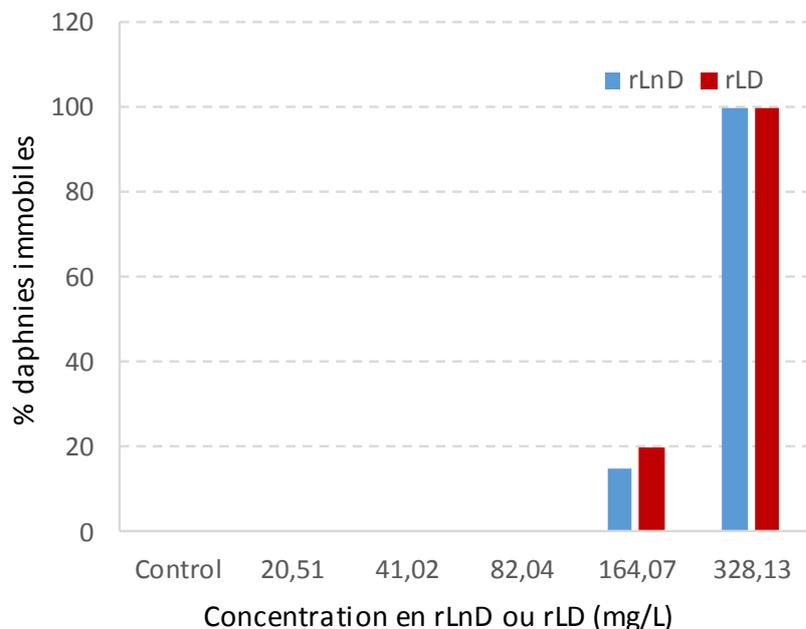


Figure 10 : Mobilité des daphnies en fonction de la concentration en résidus de lasure dopée en CeO₂, 7%V/V (rLD) et résidus de lasure non dopée (rLnD).

Les résultats obtenus indiquent une inhibition de la mobilité des daphnies exposées aux résidus de lasure à partir de 164 mg de résidus de lasure.L⁻¹ (20 % d'inhibition) et une inhibition complète à 328 mg de résidus de lasure.L⁻¹, quelle que soit les résidus de lasure testés (rLnD ou rLD). Il est important de rappeler que pour ce critère d'effet, aucune inhibition de la mobilité n'avait été observée à ces concentrations lors des essais préliminaires menés sur la lasure et la lasure dopée. Les effets observés ici ne semblent donc pas refléter uniquement la toxicité intrinsèque de la lasure mais pourraient s'expliquer par un effet physique supplémentaire tel que l'adsorption des résidus sur la carapace des organismes, l'encombrement des soies au niveau du système filtrant, obturation ou altération du tube digestif. D'autre part, en accord avec les résultats précédents, on ne met pas en évidence, pour ce critère, d'effet plus important après exposition à la lasure contenant le CeO₂.

6.3.2 ESSAIS D'INHIBITION DE LA REPRODUCTION DES CERIODAPHNIES

Les résultats obtenus concernant la reproduction des microcrustacés sont présentés sur la figure 11. Bien que l'on ne mette pas en évidence de différence marquée par rapport à la reproduction des organismes dans les conditions témoins, il est intéressant de constater que quelle que soit la concentration en résidus testée, la reproduction des cériodaphnies est statistiquement moins importante après exposition aux résidus de lasure dopées (rLD) en nanoparticules de CeO₂ en comparaison avec les résidus de lasure non dopée (rLnD). Les différences observées pourraient être expliquées par une interaction physique et/ou une réactivité plus importantes des résidus de ponçage issus de l'abrasion de la lasure dopée en nanoparticules de CeO₂ en comparaison avec celle n'ayant pas été dopée.

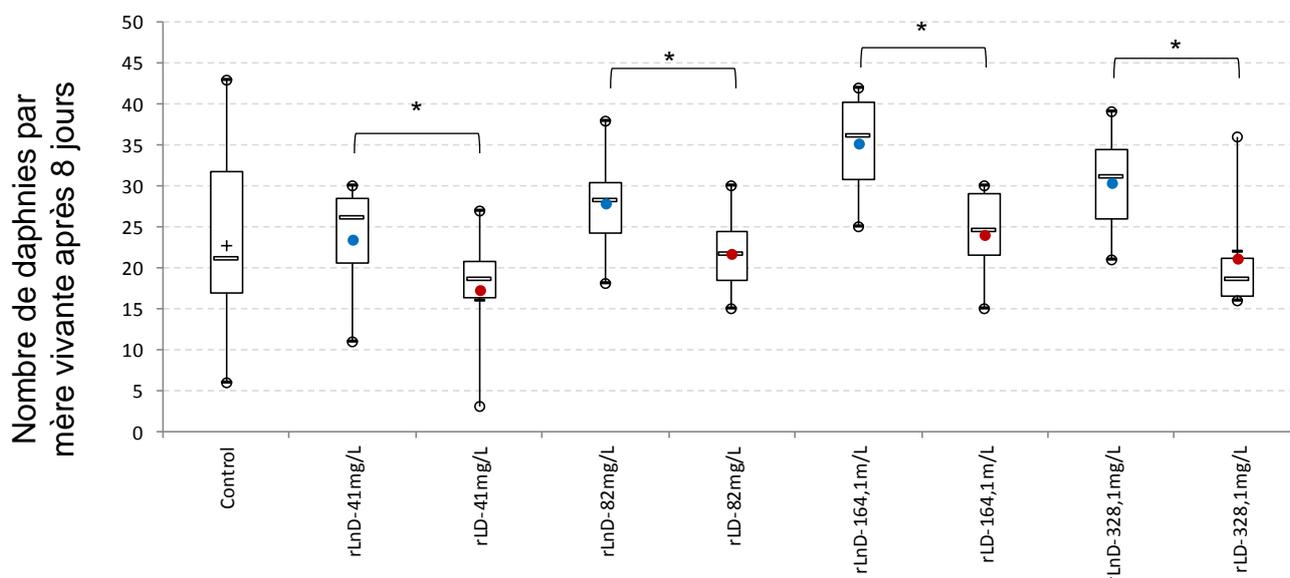


Figure 11 : Reproduction des cériodaphnies exposées à différentes concentrations en lasure dopées en CeO₂, 7 %V/V (rLD) et différentes concentrations en lasure non dopées (rLnD). * différences statistiquement significative au seuil de 5 %, test de comparaison de Mann et Whitney.

6.3.3 ESSAIS D'INHIBITION DE LA CROISSANCE DES MICROALGUES D'EAU DOUCE

Contrairement aux essais menés sur les microcrustacés, les résultats obtenus pour les microalgues d'eau douce (figure 12) ne permettent pas de mettre en évidence d'effet sur la croissance des microalgues d'eau douce, quels que soient les résidus de lasure testés (rLnD et rLD).

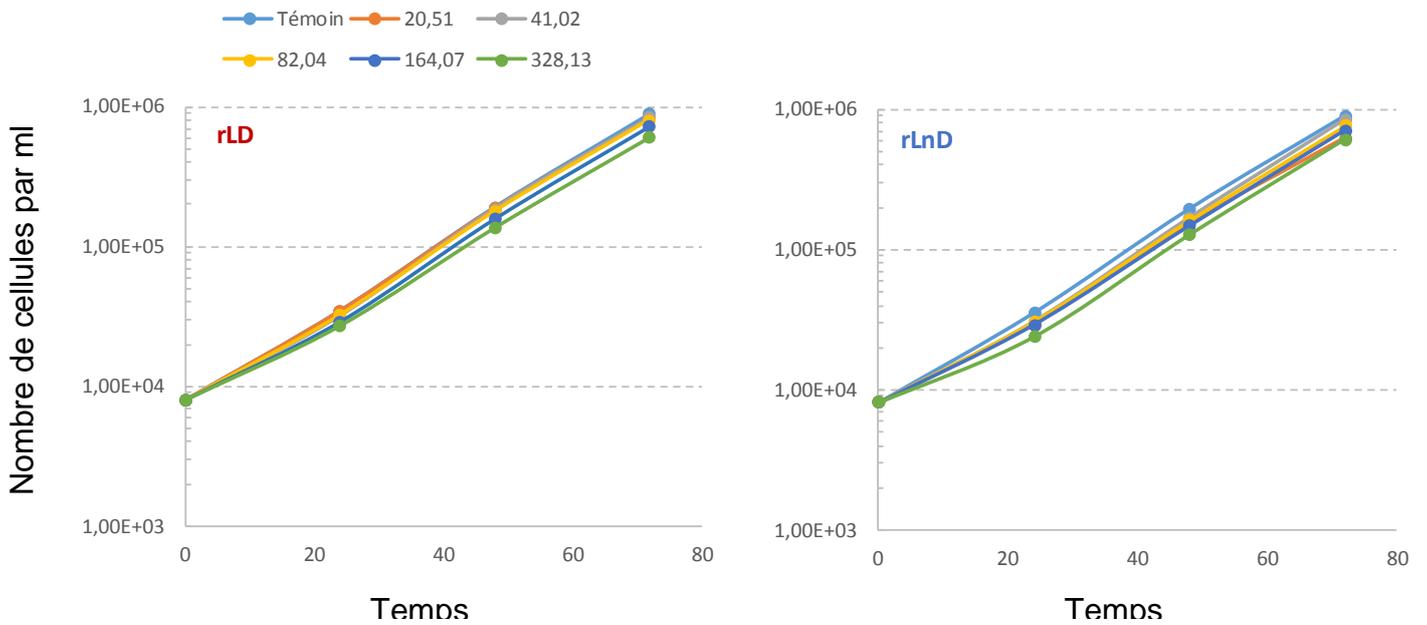


Figure 12 : Croissance des microalgues en fonction de la concentration en résidus de lasure dopées en CeO₂, 7 %V/V (rLD) et résidus de lasure non dopée (rLnD).

7. BILAN

Ce travail proposait d'étudier l'émissivité et les effets pour le milieu aquatique de poussières issus du ponçage d'une lasure contenant un additif à base de nanoparticules de CeO₂.

Un protocole permettant d'étudier le relargage de nanoparticules ou NOAAs dans des conditions d'usage du produit a ainsi été mis en place.

Le relargage de nanoparticules et « nano-objets, agglomérats et agrégats » (NOAAs) émis lors de l'abrasion par ponçage a été caractérisé par TEM/EDS et CPS. Les résultats obtenus ont été comparés à la même lasure sans ajout de CeO₂. Qu'il s'agisse des résidus de lasure non dopée (LnD) ou dopée en CeO₂ (LD) l'analyse morphologique des poussières d'éjection a mis en évidence un grand nombre d'objets tant submicroniques que supermicroniques. Il est cependant à noter que la fraction submicronique domine en nombre. Aucune nanoparticule de CeO₂ à l'état libre n'a pu être observée. La présence de cérium est cependant détectée dans les objets issus du ponçage de la lasure dopée en CeO₂. La distribution en taille (mesures CPS) des poussières d'éjection de ponçage provenant de la lasure dopée en CeO₂ met en évidence la présence de particules de taille plus fine (mode = 60 nm) en comparaison avec celles issues de la lasure non dopées en CeO₂ (mode = 311 nm).

Concernant l'écotoxicité pour le milieu aquatique, nous avons montré que la suspension commerciale de nanoparticules de CeO₂ pouvait entraîner des effets chroniques vis-à-vis des microalgues et des microcrustacés. De la même façon, nous avons pu déterminer que la préparation de lasure contenant la suspension de nanoparticules de CeO₂ était plus toxique que la lasure seul. Cette différence de toxicité peut être directement liée à l'ajout de nanoparticules de CeO₂ dans la lasure.

L'écotoxicité des résidus de lasure a ensuite été caractérisée. D'une façon générale, il en ressort une différence moins marquée entre les résidus provenant de la lasure CeO₂ non dopée et ceux provenant de la lasure dopée en CeO₂ en comparaison avec les résultats obtenus sur la lasure avant application et abrasion. Ainsi, on ne met pas en évidence de différence significative entre les deux résidus lors des essais d'inhibition de la mobilité des daphnies et des essais d'inhibition de la croissance des microalgues. En revanche, bien que l'on ne mette pas en évidence de différences par rapport à la reproduction des organismes dans les conditions témoins, les essais long terme menés concernant l'inhibition de la reproduction des microcrustacés d'eau douce, indiquent une inhibition plus importante de la reproduction des cériodaphnies exposées aux résidus de lasure contenant le CeO₂ en comparaison avec les résidus de lasure non dopée. Cette tendance a été observée quelle que soit la concentration en résidus de lasure testée. Des études complémentaires seraient à mener afin de déterminer si les différences de morphologie (taille et composition notamment) entre les résidus de lasure non dopée et les résidus de lasure dopée peuvent expliquer ces observations.

De la même façon, des travaux supplémentaires seront menés afin de tenir compte du vieillissement par les conditions climatiques de la lasure appliquée au bois (*i.e.* vieillissement artificiel en chambre climatique impliquant l'action des rayonnements UV, les variations de température et d'hygrométrie...).

8. REFERENCES

- AFNOR. (1996). X43-050. NF X43-050. Qualité de l'air - Détermination de la concentration en fibres d'amiante par microscopie électronique à transmission - Méthode indirecte.
- ISO 20665. 2008. Water quality. Determination of chronic toxicity to *Ceriodaphnia dubia*. International Standard Organization, 22p.
- Mitrano D.M., Motellier S., Clavaguera S., Nowack B. Review of nanomaterial aging and transformations through the life cycle of nano-enhanced products. *Environ. Int.* 77 (2015) 132–147.
- Nadler M., Mahrholz T., Riedel U., Schilde C., Kwade A. *Carbon*, 46 (2008) 1384-92.
- OECD. 2004. OECD guidelines for the testing of chemicals no. 202. *Daphnia* sp., acute immobilisation test. Paris, 12p.
- OECD. 2011. OECD guidelines for the testing of chemicals no. 201. Alga growth inhibition test. Paris, 27p.
- Piccinno F., Gottschalk F., Seeger S., Nowack B. Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world. *J. Nanopart. Res.* 14 (2012) 1–11.



INERIS

*maîtriser le risque
pour un développement durable*

Institut national de l'environnement industriel et des risques

Parc Technologique Alata
BP 2 - 60550 Verneuil-en-Halatte

Tél. : +33 (0)3 44 55 66 77 - Fax : +33 (0)3 44 55 66 99

E-mail : ineris@ineris.fr - **Internet** : <http://www.ineris.fr>