



JUIN
2018

NANO TOX'IN

Toxicité des aérosols issus de l'incinération de nanocomposites

SYNTHÈSE



En partenariat avec :



REMERCIEMENTS

Carine CHIVAS-JOLY (LNE)
Simon DELCOUR (LNE)
Lara LECLERC (Mines Saint Etienne, ARMINES)
Gwendoline SARRY (Mines Saint Etienne, ARMINES)
Jérémy POURCHEZ (Mines Saint Etienne, ARMINES)
Claire LONGUET (IMT Mines Alès, ARMINES)
José-Marie LOPEZ-CUESTA (IMT-Mines Alès, ARMINES)

CITATION DE CETTE SYNTHÈSE

Carine CHIVAS-JOLY, Simon DELCOUR (LNE), Jérémy POURCHEZ, Lara LECLERC (Mines Saint Etienne, ARMINES), Claire LONGUET, José-Marie LOPEZ-CUESTA (IMT Mines Alès, ARMINES). ADEME (Isabelle Deportes). 2018. NANO TOX'IN - Toxicité des aérosols issus de l'incinération de nanocomposites – Synthèse des résultats – 14 pages.

Cet ouvrage est disponible en ligne www.ademe.fr/mediatheque

Toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite selon le Code de la propriété intellectuelle (art. L 122-4) et constitue une contrefaçon réprimée par le Code pénal. Seules sont autorisées (art. 122-5) les copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé de copiste et non destinées à une utilisation collective, ainsi que les analyses et courtes citations justifiées par le caractère critique, pédagogique ou d'information de l'œuvre à laquelle elles sont incorporées, sous réserve, toutefois, du respect des dispositions des articles L 122-10 à L 122-12 du même Code, relatives à la reproduction par reprographie.

Ce document est diffusé par l'ADEME

20, avenue du Grésillé
BP 90406 | 49004 Angers Cedex 01

Numéro de contrat :

Étude réalisée par (Carine CHIVAS-JOLY (LNE), Simon DELCOUR (LNE), Jérémy POURCHEZ (Mines Saint Etienne, ARMINES), Lara LECLERC (Mines Saint Etienne, ARMINES), Claire LONGUET (IMT Mines Alès, ARMINES), José-Marie LOPEZ-CUESTA (IMT Mines Alès, ARMINES) pour ce projet financé par l'ADEME

Appel à projet de recherche : CiDE

Coordination technique - ADEME : DEPORTES Isabelle
Direction Economie Circulaire et Déchets/Service Mobilisation et valorisation des Déchets

TABLE DES MATIERES

Résumé.....	4
1. Contexte du projet.....	5
1.1. Contexte environnemental, enjeux sociétaux et/ou économiques	5
1.2. Positionnement du projet	7
2. Méthodologie	9
2.1 Matériel et méthode utilisée dans cette étude	9
2.2 Nanoparticules sélectionnées dans le cadre de l'étude	10
2.3 Méthodes de caractérisation des NP	10
3. Bilan / Principaux résultats obtenus	12
4. Conclusion / Perspectives.....	13
Références bibliographiques	14
Index des tableaux et figures	14
Sigles et acronymes	14

Résumé

La fabrication et l'utilisation de nanocomposites à matrice polymère est en développement croissant. Cependant, peu d'études ont été menées concernant d'une part l'adaptation des filières de recyclage, et d'autre part l'impact toxicologique potentiel lié au recyclage de ces matériaux et à l'émission éventuelle de (nano)particules dans l'environnement. Cela soulève des questions quant à la gestion de la fin de vie de ces matériaux polymères dopés en nano-objets.

Abstract

The manufacture and use of polymer nanocomposites has an increasing development. However, few studies have been conducted on the adaptation of recycling channels, and also on the potential toxicological impact related to the recycling of these materials and the potential issuance of (nano) particles in the environment. This raises questions about the end of life management of these polymer materials doped with nano-objects.

1. Contexte du projet

Le projet Nano Tox'In a fait suite à deux projet Ademe, Innanodep et Nanoemi. Ce dernier a permis la réalisation de la thèse de Ghania Ounoughène en partenariat avec le LNE, l'INERIS, l'Ecole des Mines de Nantes et l'IMT Mines Alès. Cette thèse avait été réalisée avec le soutien de la société Tredi ce qui nous a permis de valider les montages expérimentaux de laboratoire permettant de simuler une fin de vie de matériaux par incinération.

La fabrication et l'utilisation de nanocomposites à matrice polymère sont en développement croissant. Cependant, peu d'études ont été menées concernant d'une part le développement des filières de recyclage spécifiques, et d'autre part l'impact sanitaire potentiel lié au recyclage de ces matériaux polymères et à l'émission éventuelle de (nano)particules dans l'environnement. Cela soulève des questions quant à la gestion de la fin de vie de ces matériaux polymères dopés en nano-objets.

En effet, les méthodes d'identification et de tri utilisées actuellement lors du recyclage des matériaux plastiques ne permettent pas de détecter la présence de nano-objets inclus dans la matrice polymère, ce qui conduit à traiter de la même façon les composites dopés et non dopés en nano-objets. L'incinération peut donc être une voie qui sera privilégiée dans l'avenir pour la fin de vie des pièces de composites comportant des nanoobjets, ce qui est à même de conduire à l'émission potentielle de nanoparticules et de particules ultrafines lors de leur dégradation thermique [Targosz et al., 2014]. Ces produits de dégradation sont dispersés dans l'atmosphère et augmentent la concentration en aérosols, entraînant un impact toxicologique potentiel encore mal caractérisé. Cette problématique à elle seule constitue un enjeu de santé publique majeur. En effet peu d'études scientifiques ont été réalisées pour évaluer la présence de ces substances dans les matériaux polymères en fin de vie, ou pour évaluer l'impact sur l'environnement de l'incinération de ces matériaux. Par ailleurs, les réglementations concernant la gestion de la fin de vie de ces matériaux nanocomposites ne sont pas toujours établies.

Ce projet a pour objectif d'évaluer les risques induits par la dégradation thermique et la combustion de nanocomposites à matrice polymères émergents. Les conclusions permettront d'améliorer les connaissances relatives aux émissions des produits de dégradation thermique des nanocomposites dans les centres d'incinération français et à leur devenir dans l'atmosphère, afin d'estimer l'exposition qu'ils induisent sur les populations et ainsi compléter la réglementation existante.

1.1. Contexte environnemental, enjeux sociétaux et/ou économiques

La présence de substances nano particulières dans les produits en fin de vie, et donc dans les déchets, peut constituer un risque pour la santé, l'environnement et pour les procédés de traitement eux-mêmes. Dans le cadre du projet NORMAN [<http://www.norman-network.net>], les nanoparticules, et au sens large les nano-objets, ont été identifiés comme une des familles de polluants émergents prioritaires pour lesquelles il est nécessaire d'acquérir de nouvelles données significatives concernant leurs sources d'émission, leur devenir et les seuils d'émission.

Les nanotechnologies sont entrées dans une phase d'industrialisation et de commercialisation intense depuis quelques années. La présence de nanoparticules dans de multiples biens de consommation courante est aujourd'hui une réalité. Un inventaire réalisé en 2011 dans le cadre de l'initiative américaine « *Project on Emerging Nanotechnologies* » [<http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer>] avance le chiffre de plus de 1 300 produits commerciaux dans lesquels des nanoparticules sont incorporées afin d'améliorer certaines de leurs propriétés, telles que leur résistance à des contraintes ou leur vieillissement. les microstructures des [Reinhart et al., 2010]. De nombreuses études tendent à prouver que certaines nanoparticules peuvent avoir des effets néfastes sur l'homme [AFSSET, 2008 ; Oberdöster et al., 2007]. La gestion de la fin de vie de ces produits et des matériaux qui les constituent est par conséquent une problématique d'actualité.

Depuis quelques années, la nécessité d'étudier le comportement des nanoparticules tout au long du cycle de vie du produit dans lequel elles sont incorporées a bien été intégrée. Toutefois, la majorité des études réalisées s'intéresse aux étapes de production (projet FP7 NanoImpactNet [<http://www.nanoimpactnet.eu>]) ou à l'usure de ces nanomatériaux (projet Nano-Data financé par l'ANSES [<http://www.anses.fr/fr/documents/APRresumes2012.pdf>]), délaissant la plupart du temps la question de leur fin de vie, telle que le stockage ou l'incinération.

Dans le cas de l'incinération, les nanomatériaux peuvent libérer dans l'air une grande quantité de particules fines et ultrafines (c'est-à-dire de taille inférieure respectivement à 1 µm et à 0,1 µm). Pourtant, l'exposition de l'homme aux nano-objets (nanoparticules) par les voies respiratoires apparaît comme l'une des plus préoccupantes, puisque selon leur diamètre aérodynamique, les particules peuvent se déposer dans la région thoracique, pouvant entraîner une toxicité pulmonaire en cas de biopersistance. Dans certains cas, en atteignant les alvéoles pulmonaires, les particules peuvent passer dans la circulation sanguine en franchissant la barrière alvéolo-capillaire. La connaissance des propriétés toxicologiques spécifiques aux aérosols issus d'incendie demeure globalement insuffisante à cause du faible nombre d'études, de la courte période d'exposition, ou encore de la composition différente des aérosols testés (composition chimique, diamètre aérodynamique, morphologie, état d'agglomération).

Un état des lieux de la production française de nano-objets a été réalisé en 2011 dans le cadre de l'étude pilotée par la DGCIS (Délégation Générale de la Compétitivité, de l'Industrie et des Services) et montre qu'un total de 135 000 tonnes de nanoparticules sont produites annuellement pour un chiffre d'affaire (CA) de 500 M€ [D&Consultants, 2012]. Il apparaît par ailleurs que 90% des nanoparticules produites sont des oxydes métalliques de type TiO₂, SiO₂ et CeO₂ ou des boehmites [Pailleux *et al.* 2013, Forest *et al.* 2014]. Les nanotubes et les nanofibres représentent quant à eux plusieurs dizaines de tonnes produites pour un CA d'environ 100 M€. L'ensemble de la filière, depuis la production des nanoparticules, leur intégration dans les matériaux, jusqu'à leur utilisation par l'industrie, concerne en France environ 3 000 personnes. A ces effectifs exposés au risque engendré par la manipulation de nanoparticules s'ajoute bien évidemment les travailleurs sur sites de traitement de déchets, les personnels des laboratoires de recherche ainsi que les populations voisines de ces derniers.

Dans les cadres réglementaires actuels relatifs aux déchets, il n'existe cependant aucune définition officielle des « nano-déchets ». Ces derniers ne disposent par ailleurs d'aucun marquage propre et ne sont à ce jour en France visés par aucune réglementation spécifique. Les déchets contenant des nanoparticules se retrouvent par conséquent souvent en mélange dans les filières de collecte et de traitement traditionnelles. Bien que quelques études aient pu considérer la question, très peu d'informations sont disponibles concernant la quantification des flux de ces « nano-déchets ». Des scénarii ont ainsi été proposés à partir de modèles stochastiques en utilisant différentes hypothèses et extrapolations appliquées à des données d'entrée, telles que les volumes de production de certains nanomatériaux (cf. Tableau 1). Toutefois, les incertitudes résultant des hypothèses utilisées s'avèrent difficiles à évaluer et il est délicat de transposer d'une région à une autre les champs d'étude et les cibles considérées.

Tableau 1 : Estimation des proportions de nanoparticules traitées par les différents modes de traitement de déchets aux Etats-Unis [Gottschalk, 2009]. ISDND : Installation de Stockage des Déchets Non Dangereux. STEP : STation d'EPuration des eaux usées.

	TiO ₂	ZnO	Nano-Ag	NTC
Hypothèse de production annuelle (tonnes/an)	2979	513	30	75
Part recyclée	2%	< 0,01%	1%	3%
Part stockée en ISDND (dont stockée directement)	54% (31%)	18% (4%)	50% (28%)	78% (72%)
Part incinérée (dont incinérée directement)	15% (7%)	7% (1%)	13% (4%)	17% (17%)
Part reçue en STEP	53%	90%	63%	1%

Remarque : les nanodéchets stockés en ISDND indirectement correspondent à ceux contenus dans les résidus d'incinération ou de STEP traités en ISDND. Les nanodéchets incinérés indirectement sont des résidus issus des STEP.

Les matières plastiques sont utilisées dans de multiples applications de notre vie quotidienne, et par conséquent, une quantité considérable de plastiques et composites se retrouve dans les flux de déchets solides. Dans les pays de l'Union Européenne, jusqu'à 250 Mtonnes de déchets solides sont ainsi produits chaque année, avec une augmentation annuelle chiffrée à 3%. Les matières plastiques représentent entre 7 et 15% du flux de déchets selon les pays considérés [Al-Salem, 2009] (5,111 Mtonnes en 2008 pour la France [Rapport ADEME, 2012]), soit une estimation moyenne de 25 Mtonnes par an (1,025 Mtonnes en 2007 pour la France).

Par ailleurs, de nouvelles solutions consistant à adjoindre des nanoparticules (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , nanotubes de carbone (NTC), nanoargiles) dans ces matériaux polymères apparaissent de façon croissante, notamment pour améliorer leurs propriétés mécaniques, leurs propriétés barrière et leur réaction au feu. Néanmoins, du fait de l'absence de marquage spécifique, aucun chiffre n'est disponible au sujet des quantités collectées pour ces matrices polymères incorporant des nanoparticules.

1.2. Positionnement du projet

Le recensement des travaux scientifiques réalisés jusqu'alors met en évidence le faible nombre d'études menées sur le lien entre nanoparticules et recyclage, et plus particulièrement concernant la fin de vie des nanocomposites. Le Tableau 3 récapitule les projets connus abordant cette question en France et en Europe. Il apparaît que la voie de l'incinération et les conséquences associées y sont peu représentées, alors que la présence de nano-objets dans les matériaux est susceptible de modifier les mécanismes de dégradation thermique mis en jeu lors de l'incinération et les mécanismes d'émission associés. Le fait que cette question soit rarement abordée dans les projets en cours indique clairement le caractère émergent de la problématique liée à l'incinération des nanomatériaux. Ainsi, il s'avère crucial d'évaluer les conséquences associées à l'incinération de nanocomposites, en termes d'émission de nanoparticules dans l'air et de leur dispersion dans les zones proches des sites de traitement des déchets.

Les réflexions en cours ont conduit l'ensemble du consortium à s'interroger sur la fin de vie des matériaux comportant des nano-objets, notamment vis-à-vis des risques sur la santé ou la sécurité, mais également vis-à-vis de l'intégration de ces matériaux dans les démarches d'analyse du cycle de vie des produits et de développement durable.

Ainsi, en 2008, le projet français NANOFEU financé par l'ANR et concernant l'étude de l'impact des nanoparticules sur le comportement au feu des matériaux a été réalisé lors d'une collaboration entre l'INERIS (coordinateur du projet), le LNE, l'EMA, l'ISMANS et PlasticsEurope. C'est le premier projet mené en France à avoir considéré l'impact de l'utilisation d'additifs retardateurs de flamme combinés avec des nanoparticules sur le comportement thermique des matériaux et l'émission de polluants.

D'autre part, deux projets ADEME montés en réponse à l'appel CORTEA (NANOFlueGas, 2011-2014 ; INNANODEP, 2012-2014) contribuent à la caractérisation des émissions de nanoparticules dans l'air. Le projet INNANODEP (cf. Tableau 2) a plus particulièrement pour objectif de réaliser un bilan de matière entre la fraction résiduelle solide formée et la fraction de gaz et de particules aérosol émise lors de l'incinération de nanocomposites. Le projet NANOFlueGas (cf. Tableau 2) vise quant à lui à caractériser les émissions de nano-objets dans les fumées d'incinération de déchets contenant des nanomatériaux manufacturés et de dégager, si nécessaire, des pistes d'amélioration des procédés industriels pour minimiser les risques potentiellement associés à l'incinération de tels matériaux.

En complément de ces deux projets, une thèse ADEME est également en cours (NANOEMI, 2012-2015, cf. Tableau 2). Ce projet consiste à étudier les émissions liées à l'incinération de matériaux nanostructurés et leur incidence éventuelle sur les procédés industriels (tels que la filtration), avec pour objectifs *i)* d'élaborer un outil d'aide à la décision basé sur une classification des produits (matrice ; nanoparticules) et *ii)* de mettre en place une démarche de réduction des risques liés à l'émission de « nano-déchets », notamment en adaptant les systèmes de traitement des fumées pour traiter également ces derniers. Cette collaboration entre l'INERIS, le LNE et ARMINES s'inscrit au cœur des préoccupations 46 et 50 du Plan National Santé Environnement 2 (PNSE2). Elle doit permettre de répondre au manque d'outils métrologiques capables de caractériser de manière fiable les émissions (notamment dans l'air) de nanoparticules par les produits contenant des nanomatériaux, tout au long de leur cycle de vie.

Tableau 2 : Projets connus traitant de la fin de vie des nanomatériaux (NM)

	Titre des travaux	Période	Pays (Porteur)	Nanoparticules considérées (NPs)	Incinération
NANOFlueGas (ADEME)	Caractérisation des émissions de NPs provenant de l'incinération de déchets contenant des NM	2011-2014	France (INERIS)	3 « nano-déchets »	OUI
INNANODEP (ADEME)	Incinération de nanomatériaux et relargage de particules	2012-2014	France (LNE/ARMINES)	- <u>Matrices</u> : PA6, PC, Epoxy - <u>Charges</u> : SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , MMT, Sépiolite, NTC	OUI
NANOEMI (ADEME)	Etude des émissions liées à l'incinération de matériaux nano-structurés et incidence éventuelle sur les procédés industriels	2012-2015	France (LNE/INERIS/ARMINES)	- <u>Matrices</u> : PA6, Silicone, EVA - <u>Charges</u> : SiO ₂ , MMT, Sépiolite, Halloysite, NTC	OUI
NANOSUSTAIN (FP7)	Relargage possible de NTCs pendant l'incinération de composites-NTC	2010-2013	Suède	- <u>Matrices</u> : papier, Epoxy, peinture - <u>Charges</u> : nanocellulose, TiO ₂ , NTC, ZnO	OUI
NANOPOLYTOX (FP7)	Impact toxicologique de NMs issus du vieillissement, de l'entreposage ou du recyclage de polymères nano-composites	2010-2013	Espagne	- <u>Matrices</u> : PP, EVA, PA6 - <u>Charges</u> : SiO ₂ , TiO ₂ , NTC, ZnO, nano-argiles	NON
NANOMICEX (FP7)	Fin de vie pour encres et pigments via l'entreposage	2012-2014	Espagne	- <u>Charges</u> : Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZnO, Fe ₃ O ₄ , Ag, CoAl ₂ O ₄	NON
NANOFATE (FP7)	Devenir des NPs et exposition dans les eaux et les sols suite à un entreposage de nano-déchets	2010-2014	UK	- <u>Charges</u> : Ce ₂ O, ZnO, Ag	NON
NEPHH (FP7)	Relargage de NPs suite à l'usage de NMs et à l'incinération de nano-déchets	2009-2012	Espagne	- <u>Matrices</u> : PP, PA, PU, Silicone - <u>Charges (5%)</u> : SiO ₂ , MMT	OUI

Elastomère : éthylène-acétate de vinyle (EVA) ; polyuréthane (PU) ; Thermodurcissables : silicone, époxy ; Thermoplastiques : polyamide 6 (PA6), polypropylène (PP), polycarbonate (PC)

Le projet NanoTox'In proposé ici s'inscrit en réponse à l'axe 2 (Caractérisation des sources et des expositions) de l'appel à propositions R&D « Connaissances des Impacts de la gestion des Déchets (CIDE) ». Il reposera sur les connaissances acquises et sur l'exploitation des outils développés dans le cadre des projets NANOFEU, INNANODEP et NANOEMI. Il viendra s'articuler plus spécifiquement autour et à la suite de la thèse NANOEMI en y ajoutant :

- une phase de validation pour la mise en œuvre de systèmes plus fiables de prélèvement et d'échantillonnage des produits de dégradation plus fiables (le LNE apporte ici son expertise métrologique), ainsi qu'une caractérisation physico-chimique des aérosols et des nano-objets considérés comme des contaminants de l'air ;
- une évaluation de la toxicité intrinsèque des nanoparticules primaires (i.e. introduites initialement dans la formulation du nanocomposite) ainsi que celle des nanoparticules issues de l'incinération de nanocomposites.

En effet, les projets réalisés jusqu'à maintenant portant sur l'incinération de nanocomposites n'ont considéré que la caractérisation des aérosols et « nano-déchets » issus de l'incinération. La question de la dispersion des produits de dégradation, pourtant cruciale dans le cadre de l'évaluation des risques sanitaires associés, n'a jamais été prise en compte.

La Figure 1 précise le périmètre du projet NanoTox'In, qui apportera des réponses relatives à l'impact sanitaire lié à l'incinération de nanomatériaux. L'étude se focalisera sur les sources d'émission de contaminants nanoparticulaires en établissant une liste des nanocomposites à matrice polymère émergents et présentant potentiellement une toxicité élevée.

Pour cela :

- les nanocomposites qui seront considérés dans le projet seront des matériaux pour lesquels la réglementation dans la filière incinération est peu ou mal définie. Ils seront choisis selon le facteur d'émission des produits (gaz et particules) de leur dégradation thermique ;
- Une évaluation toxicologique in vitro des contaminants (nano)particulaires présents dans les aérosols et les résidus engendrés par l'incinération de nanocomposites sera menée sur une lignée de macrophages.

Il y a un intérêt de santé publique à porter à la connaissance des fabricants le risque sanitaire et environnemental engendré par l'utilisation de nanocomposites dont la fin de vie est l'incinération.

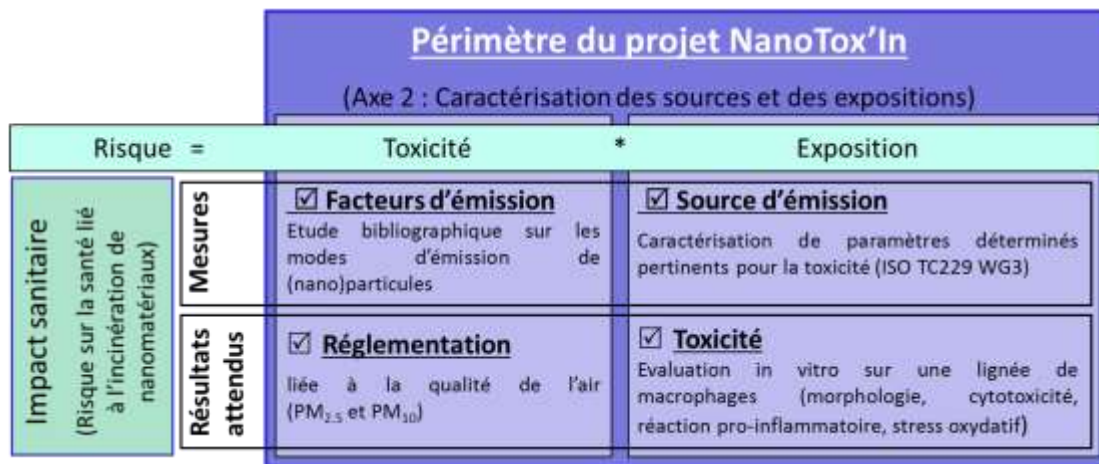


Figure 1 : Périmètre du projet NanoTox'In

2. Méthodologie

2.1 Matériel et méthode utilisée dans cette étude

Cette phase 1 du projet NANOTOX'IN a consisté en la mesure des nanoparticules (NP) avant leur incorporation dans la matrice EVA. Cinq nanoparticules avaient été sélectionnées puis mesurées en Microscopie Electronique à Balayage (MEB), Microscopie à force atomique (AFM), Diffusion de la lumière (DLS, Dynamic Light Scattering), Surface spécifique (BET, Brunauer, Emmett et Teller), Charge de surface (potentiel zêta) à l'aide de la plateforme de Caractérisation Nanométrique du LNE (CARMEN). L'objectif est de connaître d'une part, les propriétés physico-chimiques selon l'ISO 13014 en terme de surface spécifique, charge de surface, taille, état d'agglomération/d'agrégation, distribution en taille des NP nécessaire à la réalisation des essais toxicologiques et d'autre part, de pouvoir caractériser l'évolution de la NP après le processus d'incinération.

2.2 Nanoparticules sélectionnées dans le cadre de l'étude

Le Tableau 3 regroupe l'ensemble des nanoparticules (NP) sélectionnées et les principales caractéristiques données par le fournisseur.

Tableau 3 : Liste des échantillons de NP retenus dans le cadre du projet NANOTOX'IN

Fournisseur	Référence des Nanoparticules	Forme	Information FDS
Evonik Industries	AEROSIL® R711	Poudre	Silice avec traitement de surface à base de méthacrylsilane
Evonik Industries	AEROSIL® A200	Poudre	Silice nanoparticule hydrophile
Evonik Industries	AEROXIDE® AluC	Poudre	Oxyde d'aluminium Al ₂ O ₃ Sous forme d'agrégats et de structure agglomérée Charge de surface positive.
Saint Gobain	BOEHMITE (CAM 9060)	Poudre	Oxyhydroxyde g de l'aluminium AlO(OH). Forme sphérique
Saint Gobain	BOEHMITE (CAM 9080)	Poudre	Oxyhydroxyde g de l'aluminium AlO(OH). Forme plaquettaire

Les 5 nanoparticules retenues présentent des tailles, formes, et états d'agrégations, agglomérations différents avec éventuellement un traitement de surface.

2.3 Méthodes de caractérisation des NP

Rappelons qu'un nano-objet possède une ou plusieurs dimensions caractéristiques externes dans le domaine du nanomètre (ISO/TS 27687). La figure 1 rassemble les principaux paramètres définissant un nano-objet (paramètres définis par l'ISO/TC 229 et repris par le décret français).

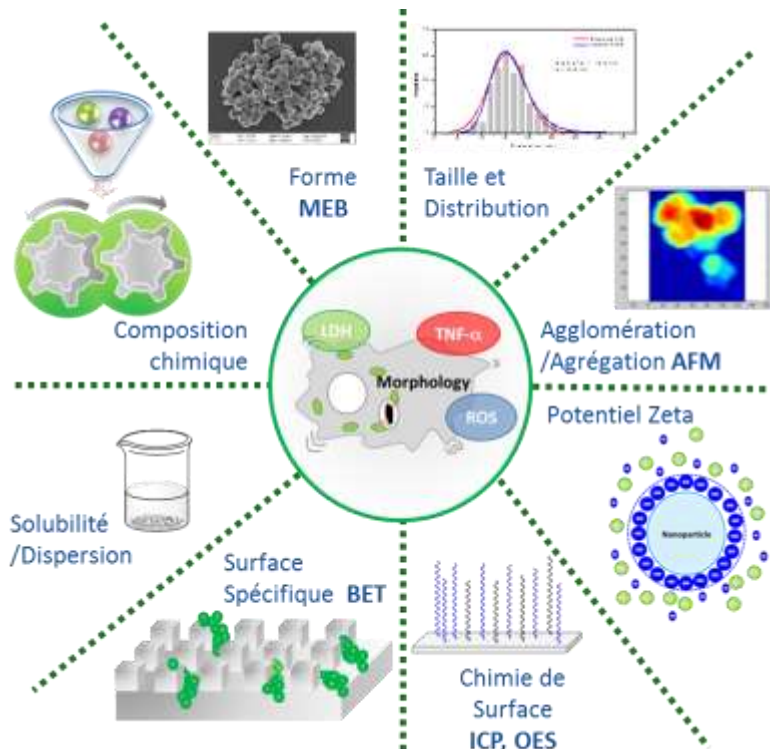


Figure 2 : Paramètres de caractérisation d'une nanoparticule selon l'ISO/TC229

La première partie de l'étude nous a permis de déterminer les particules et la matrice polymère qui seraient utilisées dans la suite du projet. Notre choix s'est arrêté sur le poly(éthyl vinylacétate), polymère couramment rencontré dans la câblerie électrique et de ce fait présent dans les déchets envoyés en incinération. En ce qui concerne la sélection de charges le choix a été de se limiter à trois types de charge, deux silices, une alumine et deux boehmites. La silice et l'alumine induisant une bonne réponse toxicologique,

Le tableau 4 résume les caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules qui doivent être étudiées pour l'évaluation de la toxicité selon la norme ISO 13014.

Tableau 4: Sélection des techniques de caractérisation pour l'évaluation des risques de toxicité selon la norme ISO 13014

	Techniques		Paramètres	Mesurande
Caractérisation de la surface	Potentiel Zéta	Zeta sizer ZS (Malvern)	Charge de surface	
	Braunauer-Emmett-Teller	BET (Micromeritics ASAP 2020)	Surface spécifique	Diamètre équivalent (mesure indirecte)
Taille et distribution en taille des particules	Dynamic Light Scattering	DLS nano ZS (Malvern)	Taille des particules	
	Microscopie à force atomique	AFM (Veeco)	Etat agglomération / agrégation	
	Microscopie	MEB - FEG-SEM, Zeiss Ultra plus	Distribution en taille (diamètre, longueur), Etat d'agrégation, impuretés	Diamètre géométrique (mesure directe)

3. Bilan / Principaux résultats obtenus

La présentation des résultats est réalisée par l'intermédiaire des 3 publications réalisées au cours du projet Nano Tox'In.

L'ensemble de ces publications est disponible en Annexe du présent rapport.

La première publication a été soumise dans Journal Proceedings of the Institution for Mechanical Engineers, Part N: Journal of Nanomaterials, Nanoengineering and Nanosystems et est intitulé : « Investigations of the risk assessment of selected nano-objects as additives for EVA-nanocomposites applications » et est en cours de relecture.

Cet article présente les mesures réalisées sur les nanoparticules avant incorporation dans la matrice et la toxicité initiale de ces nanoparticules.

Les caractéristiques physico-chimiques de différents types de nanoparticules (silices, boehmites et alumine) utilisées pour formuler les nanocomposites à base d'EVA et leurs activités biologiques mesurées ont été étudiées. Ces nanoparticules présentant divers facteurs de forme, chimie de surface et modification de surface ont été caractérisées. La réponse cellulaire in vitro a été évaluée en ce qui concerne la cytotoxicité, l'effet pro-inflammatoire et le stress oxydatif. Alors que les nanoparticules de boehmite présentent une faible cytotoxicité, un profil intermédiaire a été observé pour l'alumine. En revanche, une cytotoxicité proche du contrôle positif a été détectée pour les nanoparticules de silice, quel que soit le traitement de surface. Le même classement a été observé pour la réponse pro-inflammatoire. Au contraire, la libération de peroxyde d'hydrogène par les cellules était négligeable, et aucune différence significative n'a été notée par rapport au témoin négatif, montrant un stress oxydatif très limité. En ce qui concerne les nanocomposites, les nanoparticules de boehmite présentent une réponse cellulaire intrinsèque et / ou toxicité moins importante que les nanoparticules de silice ou d'alumine.

La seconde publication soumise à Journal of Hazardous Materials intitulée « Physical, morphological and chemical modification of nanofillers in by-products of incinerated nanocomposites and related biological outcome » a été acceptée et est en cours de seconde relecture.

Dans cet article nous avons souligné que les caractéristiques physico-chimiques des nanoparticules peuvent être modifiées par le processus d'incinération et que les données toxicologiques disponibles sur les nanocharges immaculées pourraient ne pas être pertinentes pour évaluer les nanoparticules modifiées incluses dans la suie. Des essais de combustion ont été effectués à l'échelle du laboratoire à l'aide d'un calorimètre à cône modifié pour recueillir les fumées (particules et phase gazeuse) et ont été caractérisés au moyen de diverses techniques. Les nanocomposites sélectionnés étaient des poly (éthylène-acétate de vinyle) contenant des nanoparticules, des boehmites ou de l'alumine. Les évaluations des réponses de cytotoxicité sur les nanoparticules vierges, la suie et les cendres résiduelles montrent que des nanoparticules de boehmite « inoffensives » deviennent toxiques à cause de leur modification chimique après le processus d'incinération.

Le nombre de produits contenant des nanomatériaux ont augmenté ces dix dernières années. L'information et la littérature sur la fin de vie des nanocomposites restent souvent partielles et ne traitent pas du devenir et des transformations globaux des nanoparticules susceptibles d'affecter les réponses biologiques. Cet article souhaitait faire la lumière sur les risques de l'incinération de tels matériaux, en étudiant un matériau « modèle » couramment rencontré en incinération.

La dernière publication a quant à elle été soumise à Journal of Environmental Sciences Nanotechnology et intitulée « End-of-life incineration of nanocomposites: new insights on nanofillers partitioning into by-products and biological outcomes of airborne emission and residual ash » a été acceptée avec révision.

A l'heure actuelle, le principal scénario de fin de vie des nanocomposites est leur incinération. Ce processus peut fortement affecter les caractéristiques physico-chimiques nanoparticules vierges induisant une altération potentielle de leur toxicité initiale. Par ailleurs, la localisation et la répartition des nanoparticules dans les sous-produits (c'est-à-dire l'émission dans l'air et les cendres résiduelles provenant de l'incinération de nanocomposites) restent incertaines.

Grâce à l'incinération de nanocomposites à l'échelle laboratoire (matrice éthylène-acétate de vinyle incorporant des nanoparticules de silice, alumine ou boehmite), nous avons évalué, via des tests in vitro, le danger potentiel des matières particulaires rejetées dans les gaz de combustion et dans les cendres résiduelles. Nous avons également complètement caractérisé les propriétés physico-chimiques et morphologiques des sous-produits associés. Nos résultats ont démontré que la répartition des nanoparticules se fait principalement dans les cendres résiduelles plutôt que dans les aérosols de combustion. Nos résultats ont également montré que le profil de risque des PM semble principalement régi par le profil de risque intrinsèque de la matrice polymère hôte, tandis que le profil de risque des cendres résiduelles semble principalement régi par le profil de risque intrinsèque des nanoparticules vierges. Même si les résultats peuvent dépendre de la chimie et de la charge des nanoparticules ainsi que de la nature de la matrice, nous pensons qu'une des priorités en matière de sécurité sur l'incinération des nanocomposites est d'étudier plus précisément les transformations physico-chimiques potentielles des nanoparticules et l'évaluation des risques de cendres résiduelles.

4. Conclusion / Perspectives

Le projet Nano Tox'In nous a permis de mettre en évidence que lors de l'incinération des nanocomposites les nanoparticules étaient principalement présents dans les mâchefers et non dans les aérosols comme initialement imaginé. La caractérisation toxicologique des nanoparticules initiales, des aérosols et des résidus solides issus des essais de simulation d'incinération nous ont permis de montrer l'évolution de la toxicité des particules liées à leur nature chimique.

Cette étude nous a amené à répondre à l'appel à projet Impacts, Nano Detox, afin de pouvoir poursuivre cette étude et confirmer nos premières conclusions en les appliquant à de nouvelles matrices polymères et à de nouveaux renforts particulaires.

Références bibliographiques

- [**Rapport ADEME, 2012**], "Bilan des recherches soutenues par l'ADEME sur les impacts sanitaires de la gestion des déchets - Aide à la définition de futurs programmes de recherche."
- [**AFSSET, 2008**], "Evaluation des risques liés aux nanomatériaux pour la population générale et pour l'environnement." Rapport d'expertise collective. GT "nanomatériaux - Exposition du consommateur et de l'environnement", saisie n°2008/005.
- [**Al-Salem, 2009**], Al-Salem, S. M., Lettieri, P., Baeyens, J. (2009). "Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review." *Waste Management* 29: 2625-2643.
- [**D&Consultants, 2012**], D&Consultants (2012). "Les réalités industrielles dans le domaine des nanomatériaux en France."
- [**Forest et al. 2014**], Forest V., Pailleux M., Pourchez J. et al. (2014) "Toxicity of boehmite nanoparticles: impact of the ultrafine fraction and of the agglomerates size on cytotoxicity and pro-inflammatory response", *Inhalation Toxicology*, 26(9), 545-553
- [**Oberdöster et al., 2007**], Oberdöster, G., Stone, V., Donaldson, K. (2007). "Toxicology of nanoparticles: A historical perspective." *Nanotoxicology* 1: 2-25.
- [**Pailleux et al. 2013**], Pailleux M., Pourchez J. et al. (2013) " New insight into artifactual phenomena during in vitro toxicity assessment of engineered nanoparticles: study of TNF alpha adsorption on alumina oxide nanoparticle" *Toxicology in Vitro*, 27, 1049-1056
- [**Reinhart et al., 2010**], Reinhart, D., Berge, N., Swadeshmukul, S. (2010). "Editorial - Emerging contaminants: Nanomaterial fate in landfills." *Waste Management* 30: 2020-2021.
- [**Targosz et al., 2014**], Targosz, M., Chivas-Joly, C., Motzkus, C., Gaie-Levrel, F., Le Nevé, S., Gutierrez, J., Lopez-Cuesta, J.M. (2014). "Aerosol emitted during post-crash fire events. Part I: An experimental study of number concentration and mass distribution for various structural composite materials." *Journal of Hazardous Materials* (soumis 01/ 2014).

Index des tableaux et figures

Tableaux

Tableau 1 : Estimation des proportions de nanoparticules traitées par les différents modes de traitement de déchets aux Etats-Unis [Gottschalk, 2009]. ISDND : Installation de Stockage des Déchets Non Dangereux. STEP : STation d'EPuration des eaux usées.	6
Tableau 2 : Projets connus traitant de la fin de vie des nanomatériaux (NM)	8
Tableau 3 : Liste des échantillons de NP retenus dans le cadre du projet NANOTOX'IN.....	10
Tableau 4: Sélection des techniques de caractérisation pour l'évaluation des risques de toxicité selon la norme ISO 13014	11

Figures

Figure 1 : Périmètre du projet NanoTox'In	9
Figure 2 : Paramètres de caractérisation d'une nanoparticule selon l'ISO/TC229	10

Sigles et acronymes

ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie
LNE	Laboratoire National d'Essai et de métrologie
IMT Mines Alès	Institut Mines Télécom Mines Alès
PNSE2	Plan National Santé Environnement 2

L'ADEME EN BREF

L'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) participe à la mise en œuvre des politiques publiques dans les domaines de l'environnement, de l'énergie et du développement durable. Elle met ses capacités d'expertise et de conseil à disposition des entreprises, des collectivités locales, des pouvoirs publics et du grand public, afin de leur permettre de progresser dans leur démarche environnementale. L'Agence aide en outre au financement de projets, de la recherche à la mise en œuvre et ce, dans les domaines suivants : la gestion des déchets, la préservation des sols, l'efficacité énergétique et les énergies renouvelables, les économies de matières premières, la qualité de l'air, la lutte contre le bruit, la transition vers l'économie circulaire et la lutte contre le gaspillage alimentaire.

L'ADEME est un établissement public sous la tutelle conjointe du ministère de la Transition Écologique et Solidaire et du ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation.

LES COLLECTIONS DE L'ADEME



ILS L'ONT FAIT

L'ADEME catalyseur : Les acteurs témoignent de leurs expériences et partagent leur savoir-faire.



EXPERTISES

L'ADEME expert : Elle rend compte des résultats de recherches, études et réalisations collectives menées sous son regard.



FAITS ET CHIFFRES

L'ADEME référent : Elle fournit des analyses objectives à partir d'indicateurs chiffrés régulièrement mis à jour.



CLÉS POUR AGIR

L'ADEME facilitateur : Elle élabore des guides pratiques pour aider les acteurs à mettre en œuvre leurs projets de façon méthodique et/ou en conformité avec la réglementation.



HORIZONS

L'ADEME tournée vers l'avenir : Elle propose une vision prospective et réaliste des enjeux de la transition énergétique et écologique, pour un futur désirable à construire ensemble.





NANO TOX'IN

TOXICITE DES AEROSOLS ISSUS DE L'INCINERATION DE NANOCOMPOSITES

La fabrication et l'utilisation de nanocomposites à matrice polymère est en développement croissant. L'étude a testé l'incinération de plusieurs nanocomposites contenus dans le polymère EVA (Ethyl Vinyl Acetate).

Trois natures de toxicité des nanocomposites sur des macrophages humains ont été mesurées avant incinération puis dans les suies et les mâchefers suite à l'incinération. Les toxicités des nanocomposites seuls sont les mêmes que celles observées dans les mâchefers et presque inverses dans les suies.

Ces observations devraient être prises en compte lors de l'écoconception des plastiques additivés de nanocomposites.



www.ademe.fr

