



Einsatz von nanopartikulärem CeO_2 und SiO_2 im Automobil – Modellierung von eingesetzten Mengen und Expositionsabschätzung

DENANA – Designkriterien für Nachhaltige Nanomaterialien

Bernd Giese

Institut für Sicherheits- und
Risikoforschung (ISR)
Univ. f. Bodenkultur Wien
(vorm. Univ. Bremen)

Fadri Gottschalk

ETSS AG – Environmental, technical and scientific services

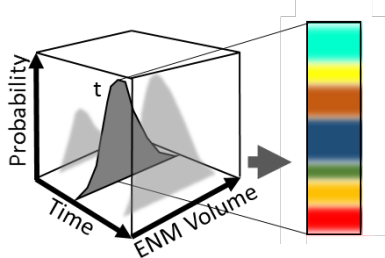
www.etss.ch



Analyseschritte Expositionsermittlung

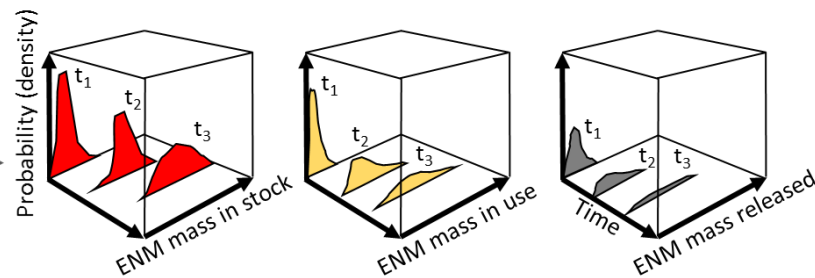
Marktanalyse

1. Production Volume at time t
2. Shares of applications

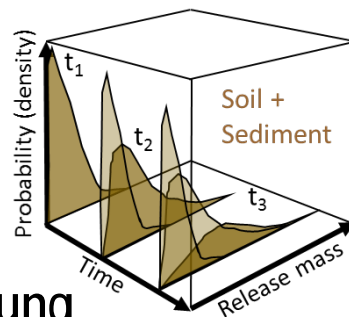
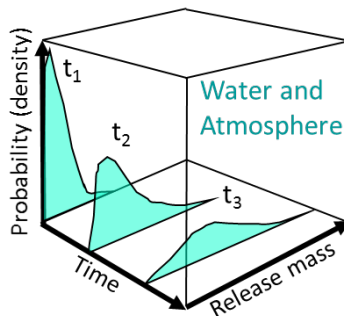


Lebenszyklusmodellierung

3. Time dependent development of used volumes

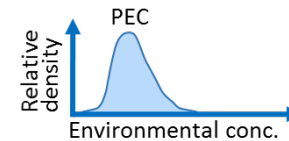


4. Time dependent development of exposure

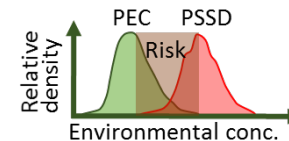


5. Environmental concentrations and risks

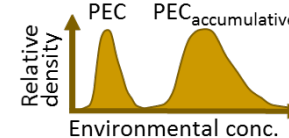
Atmosphere



Water



Soil + Sediment



Umweltkonzentrations- und Risikoprofilermittlung

PEC = Predicted Environmental Concentration

PSSD = Probabilistic Species Sensitivity Distribution

Ausbreitungs- und Transportmodellierung

CeO₂-ENM

- Oxid des Seltenerdmetalls Cer
- blasses, gelblich-weißes Pulver
- sehr geringe Löslichkeit in Wasser und verdünnten Säuren
- Anwendungen vor allem wegen katalytischer Aktivität (leichte, reversible Sauerstoffspeicherkapazität)
- zudem: UV-Abschirmung und antimikrobielle Effekte

Synthetisches amorphes Siliciumdioxid (**SAS**) (SiO₂-ENM)

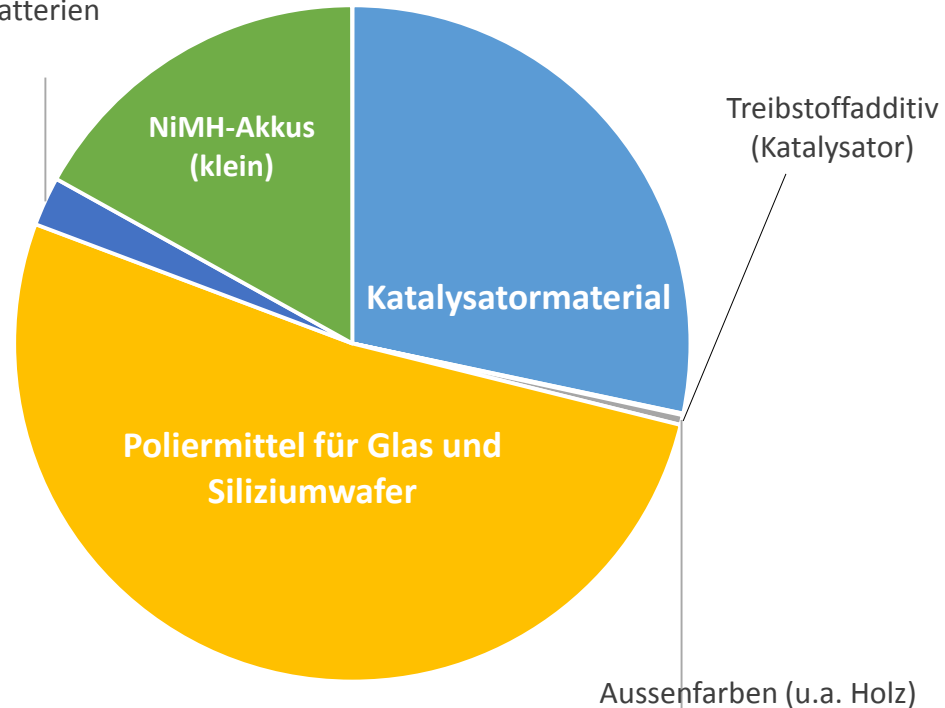
- weißes Pulver (als Sol: milchig-weiße Dispersion)
- amorphes SiO₂ hat höhere Löslichkeit in Wasser als kristallines SiO₂ in Form von Quarz
- isolierte Primärpartikel nur als Sol, sonst als Aggregate
- bei pyrogenem SiO₂ verzweigte Aggregate

Anwendungen

ENP- Typ	Produktkategorien
SiO ₂	Beschichtungen, Textilien, Baumaterial, Polyester, Epoxidharze, Klebstoffe, Dichtmittel, Kitt, Schmierstoffe Kosmetik, Zahnpasta, Nahrungsmittel, Medikamente, ... Kunststoffe, Elastomere (Silikonelastomere, Reifen , Schuhsohlen) Farben, Tinten Trägermaterial Absorptions- und Trocknungsmittel
CeO ₂	Katalysatormaterial Treibstoffadditiv (Katalysator) Lacke und Beschichtungen Poliermittel für Glas und Silizium-Wafer Nickel-Metallhydrid (NiMH) Batterien

Anteile fahrzeugbezogener Anwendungen von CeO_2 -ENM

NiMH-Fahrzeuggbatterien



CeO₂-ENP in Abgaskatalysatoren

- Cer erhöht die Sauerstoffspeicherfähigkeit der reaktiven Schicht

→ Emissionsreduktion durch

- Oxidation unverbrannter Kohlenwasserstoffe
- Rußverbrennung
- NO_x-Reduktion

CeO₂-ENM-Volumen für Katalysatoren

- jährlicher CeO₂-Verbrauch für weltweite Automobilproduktion 2013 bei 80 g CeO₂/Katalysator:
 - weltweit min. (70%): ~4.900 t/a
 - weltweit max. (100%): ~7.000 t/a

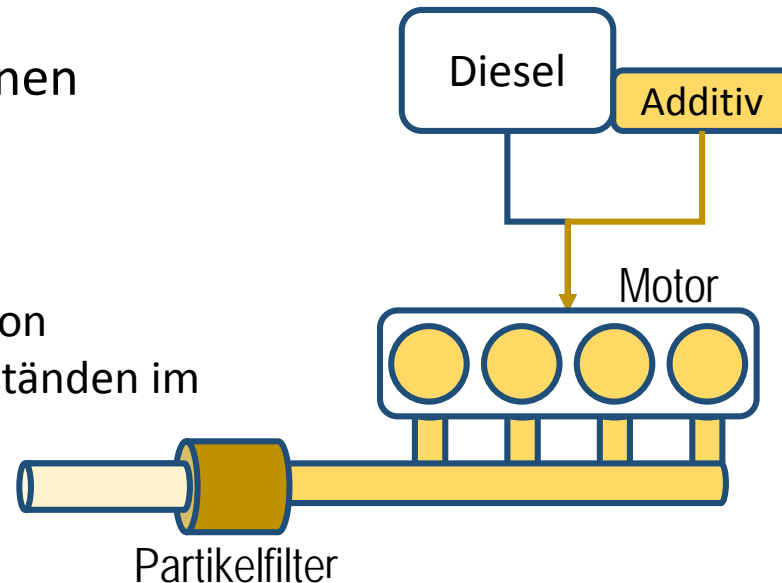
Quellen: OICA 2015, Bleiwas, D.I. 2013 zitiert in Collin, B., Environmental release, fate and ecotoxicological effects of manufactured ceria nanomaterials, *Environ. Sci.: Nano*, 2014, 1, 533

- Emissionsfaktor, orientiert an Emissionswerten für Platingruppenmetalle (PGM):
 - max. Pt-Emission: 0,53 %/a

Quelle: Helmers, E., Platinum Emission Rate of Automobiles with Catalytic Converters, *ESPR - Environ. Sci. & Pollut. Res.* 4 (2) 1997

CeO₂-ENM als Treibstoffadditiv

- Verminderung von Rußpartikel- und NO_x-Emission
- Erhöhte Emission von ultrafeinen Partikeln (<100 nm), CO, Kohlenwasserstoffen
- Verbrauchsreduktion durch
 - vollständigere Verbrennungsreaktion
 - Verbrennung von Kohlenstoffrückständen im Bereich der Brennraumwände



PSA-System:

- regelmäßige Verbrennung von Ruß durch Treibstoffinjektion in Dieselpartikelfilter (DPF) (druckabhängig)
- CeO₂ vermindert dabei Verbrennungstemperatur von Ruß → Treibstoffeinsparung

Quellen:

- Cassee, F.R. et al., Exposure, health and ecological effects review of engineered nanoscale cerium and cerium oxide associated with its use as a fuel additive, *Critical Reviews in Toxicology*, 2011; 41(3): 213–229,
- Bueno-López, A., Diesel soot combustion ceria catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 146, March 2014, Pages 1-112014

CeO₂-ENP als Treibstoffadditiv

- Additivhersteller: Rhodia (Marke "Eolys"), Envirox (Energenics), Platinum Plus (Clean Diesel Technologies)
- eingesetzt in Fahrzeugen der PSA-Gruppe (Peugeot, Citroen), Fiat, Lancia, Ford, Mazda, Volvo; teilweise bei Busverkehrsunternehmen;
- nach Rocher et al. (2011) weltweit > 5 Mio Dieselfahrzeuge ausgerüstet mit „Fuel- born-catalyst“-System, nach Erdakos et al. (2014) in > 4 Mio. Fahrzeugen außerhalb USA

CeO₂-ENP als Treibstoffadditiv

Annahmen für Modellierung:

- CeO₂-Konzentration in Dieseldieselkraftstoff: 2 – 5 mg/l (für Busse 5 – 7,5 mg/l)
- durchschnittlicher Jahresverbrauch von Dieseldieselkraftstoff: 1000 l
- CeO₂-Verbrauch (weltweit): 10 – 25 t/a
- Emission: 1 – 5 %

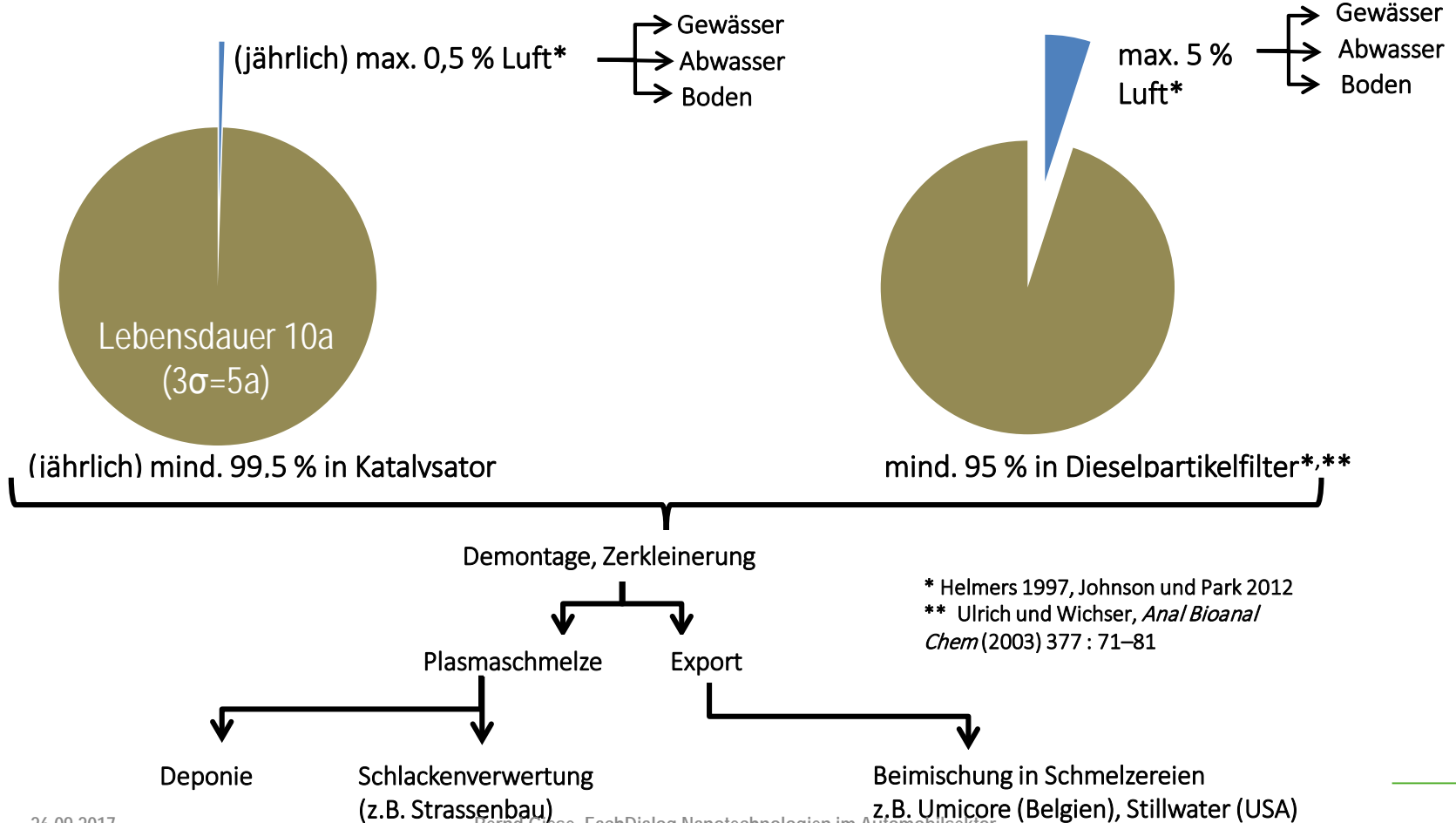
Quellen:

- Johnson und Park, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 31, No. 11, pp. 2582–2587, 2012
- Collin, B., *Environ. Sci.: Nano*, 2014, 1, 533
- Park, B. et al., *Inhalation Toxicology*, 20:6, 547-566, 2008

Schicksal von CeO₂-ENM

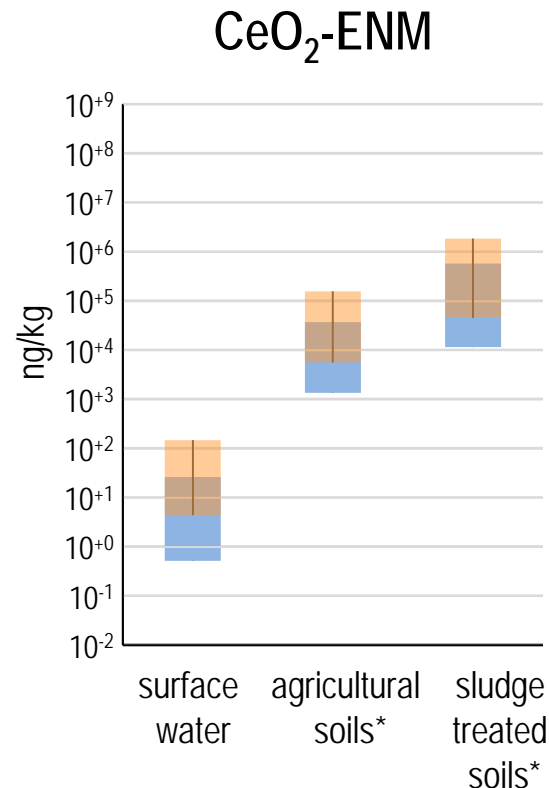
Transferkoeffizienten für CeO₂-ENP
in **Fahrzeugkatalysatoren**

Transferkoeffizienten für CeO₂-ENP
als **Treibstoffadditiv**



Möglicher PEC-Bereich im Jahre 2050 (alle Anwendungen)

Erste, nicht zitierfähige Resultate.



PNEC CeO₂: 5,2 µg/l
for *Daphnia magna* in freshwater

Quelle: Holten Luetzhøft, H. C. et al.
Danish Environmental Protection Agency. (2015).

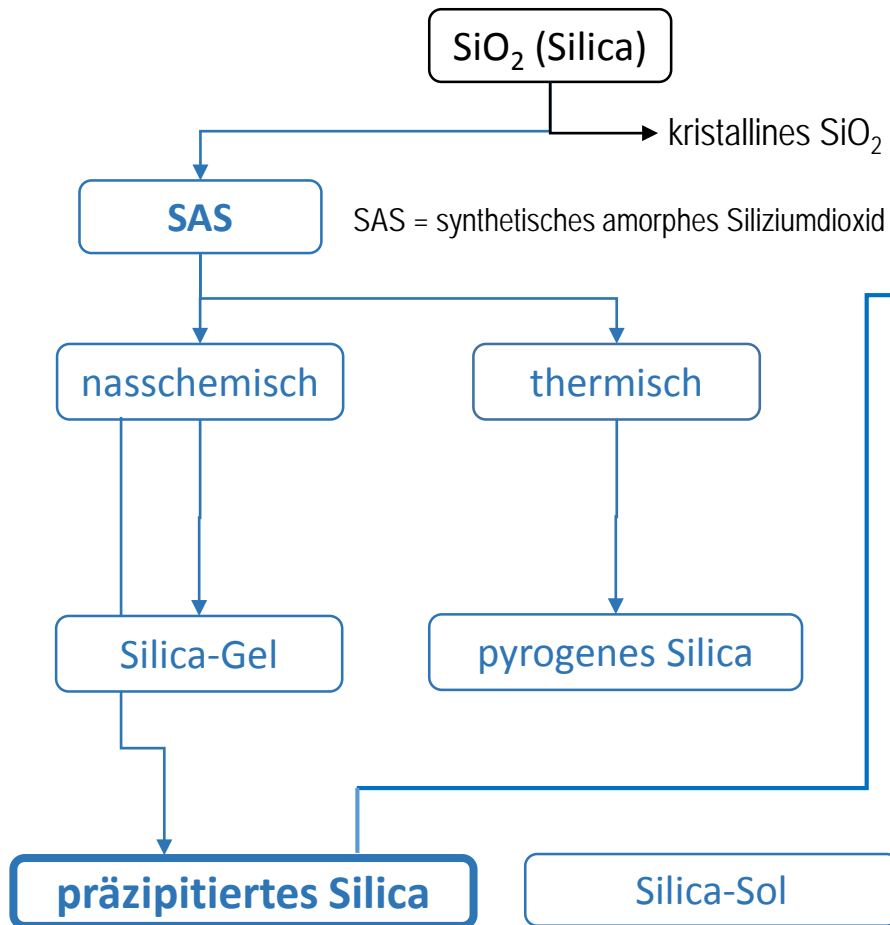
* ,no-degradation scenario' → 100% Akkumulation

PEC = Predicted Environmental Concentration

■ 2017 ■ 2050

Anwendung von SiO_2 -ENM

Anteile von präzipitiertem SiO₂-ENM für Reifen



Annahmen für Modellierung:

Kategorie	Anteil an gesamten SiO ₂ -ENM in %	Anwendungsbeginn
Reifen	7,5	1990
Energiesparreifen	11,9	1990
präzipitiertes SiO ₂ -ENM	0,745	

Quelle: European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals (ECETOC) ([JACC 2006](#))

Lebensdauer v. Reifen: 5a 5a (3σ=3a)

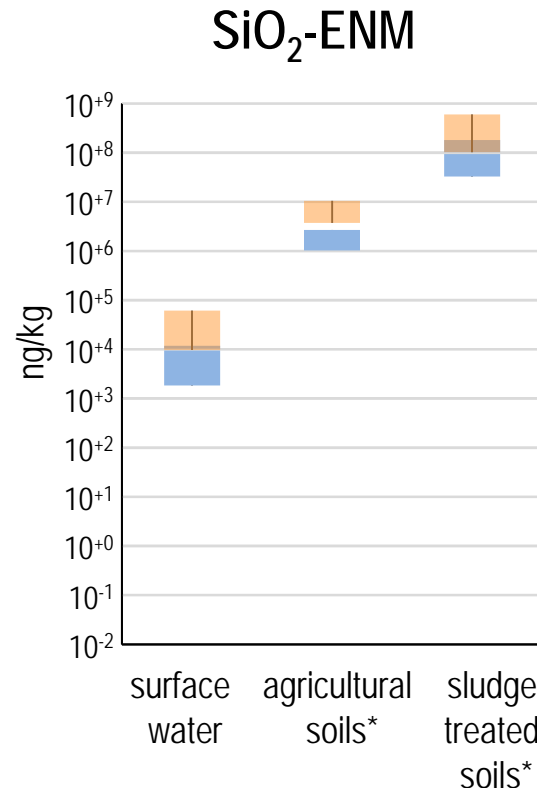
Abrieb insges. ca. 11%

Recycling ca. 17 %

Quelle: eigene Annahmen basierend auf Wang Y. et al. *Science of the Total Environment* 545–546 (2016) 67–76

Möglicher PEC-Bereich im Jahre 2050 (alle Anwendungen)

Erste, nicht zitierfähige Resultate.



NOEC for nano-silica: 460 µg/l
for *Pseudokirchneriella subspicata*,
pH 7.6 in surface water

Quelle: Wang Y. et al. *Science of the Total Environment* 545–546 (2016) 67–76

* ,no-degradation scenario' → 100% Akkumulation

PEC = Predicted Environmental Concentration

■ 2017 ■ 2050

Ergebnisse

- Dynamische Modellierung ist mit den vorhandenen Daten möglich
- ansteigende Unsicherheiten bei zeitlicher und räumlicher Erweiterung (Lagerhaltung, verzögerte Emission, Kompartimente)
- Risiken insbesondere für SiO₂-ENM zukünftig nicht auszuschließen

Um Informationslücken für die Risikoabschätzung zu füllen sind notwendig:

- Angaben zur Produktionsmenge der ENM und zum Verbreitungsgrad der entsprechenden Technologien (z.B. Anzahl ausgerüsteter Fahrzeuge)
- eingesetzte ENM-Konzentrationen/Mengen in den Produkten/Prozessen
- Bestimmung der realen, anwendungsbezogenen Emissionen

Weitere Schritte:

- Regionalisierung/räumliche Auflösung der Berechnung von Umweltkonzentrationen

Kontakt

contact@etss.ch

Dr. Fadri Gottschalk, CEO ETSS AG
Environmental, technical and scientific services
www.etss.ch

Chaflur 136B
CH- 7558 Strada
Schweiz
Tel. +41(0)81 860 10 85

Fortunagasse 15
8001 Zürich, Schweiz

+41(0) 43 233 82 67

bernd.giese@boku.ac.at

Dr. Bernd Giese
Institut für Sicherheits- und
Risikowissenschaften (ISR)
Universität für Bodenkultur (BOKU)
Borkowskigasse 4
1190 Wien (Austria)

Tel. +43-1-47654-818 15