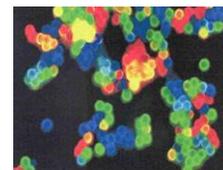
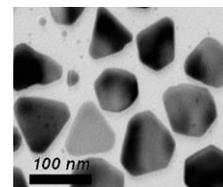
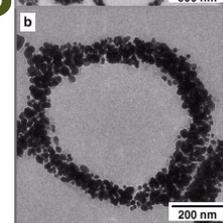
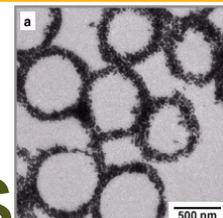


Exposition aux nanoparticules et protection

Docteur Daniel Bloch

**CEA Grenoble
service de santé au travail**





- Contexte nanotechnologies et risques
- Quelques aspects spécifiques de la prévention du risque « nanoparticules »
- Efficacité des média filtrants
- Efficacité des protections cutanées
- Brève conclusion

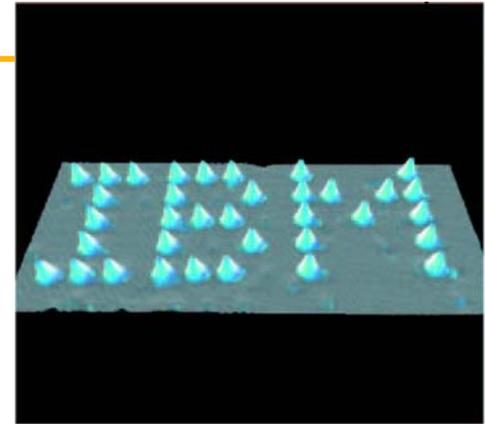
Définitions

Nanosciences:

Etude des phénomènes
et manipulation de la matière
à l'échelle atomique, moléculaire et
macromoléculaire,
échelle où les propriétés de la matière
sont significativement différentes
de celles à une échelle plus large

Nanotechnologies:

Conception, caractérisation,
production et utilisation
de structures, dispositifs et systèmes,
en contrôlant les formes
et les dimensions
à l'échelle du nanomètre



Chaque lettre du logo a environ 5 nm de haut
Cliché IBM

- **Nanomatériaux**
Matériaux nanostructurés
matériaux dont certaines structures
sont définies à l'échelle
nanométrique < **100 nm**
- **Nano-objets, nanoparticules**
2 ou 3 dimensions < 100 nm
2 D : nanotubes, nanofils, nanofibres
3 D : nanoparticules, nanosphères



Football (approximately 22 cm)



carbon 60 (0.7 nm)
R. Drautz

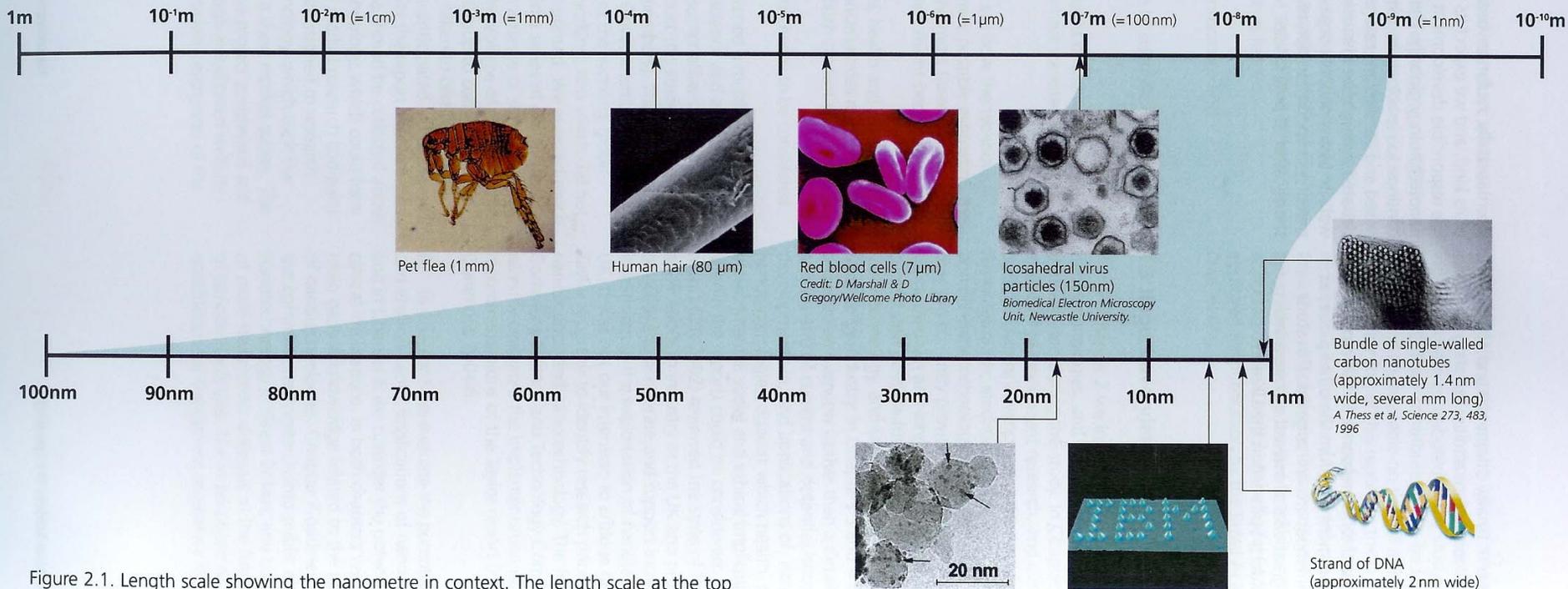
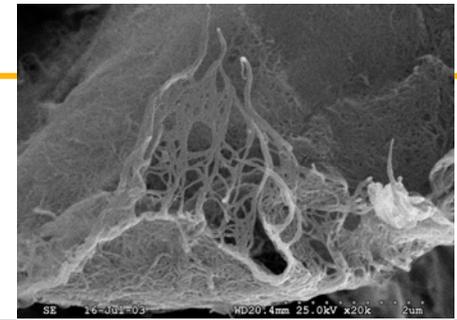
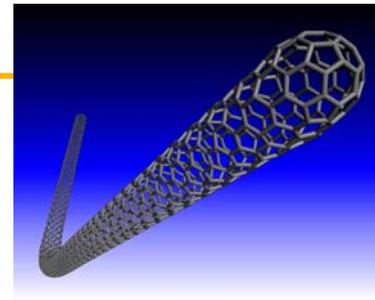
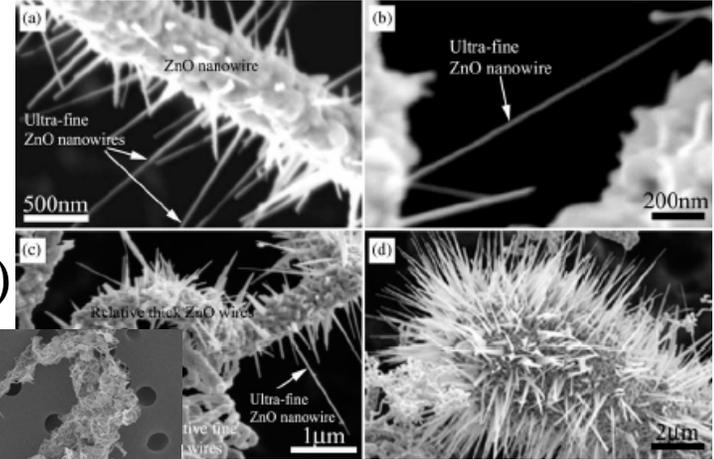


Figure 2.1. Length scale showing the nanometre in context. The length scale at the top ranges from 1m to 10⁻¹⁰m, and illustrates the size of a football compared to a carbon 60 (C₆₀) molecule, also known as a buckyball. For comparison the world is approximately one hundred million times larger than a football, which is in turn one hundred million times larger than a buckyball. The section from 10⁻⁷m (100nm) to 10⁻⁹m (1 nm) is expanded below. The lengthscale of interest for nanoscience and nanotechnologies is from 100nm down to the atomic scale - approximately 0.2 nm.



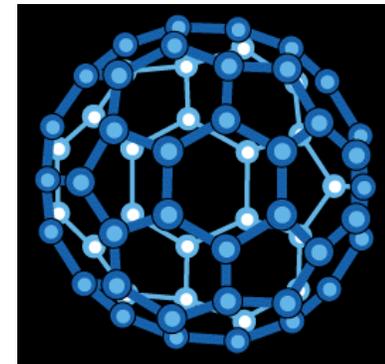
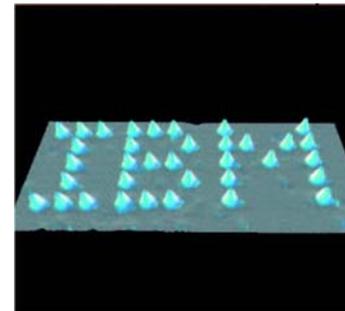
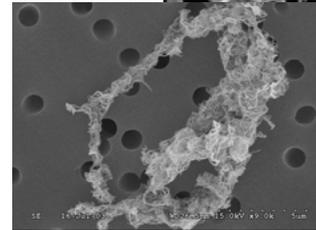
Nano-objets ou nanoparticules

- Nanofils, nanotubes de carbone...
- Fullerènes C 60
- Nanopoudres (oxydes métalliques)
- Nanocristaux (CdSe)



Matériaux nanostructurés

- Films, couches minces
- Nanofils, nanotubes
- Boîtes quantiques
- Circuits intégrés, biochips....



©Felice Frankel

Quelques domaines d'application



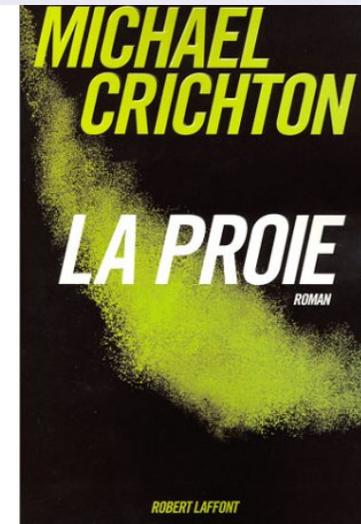
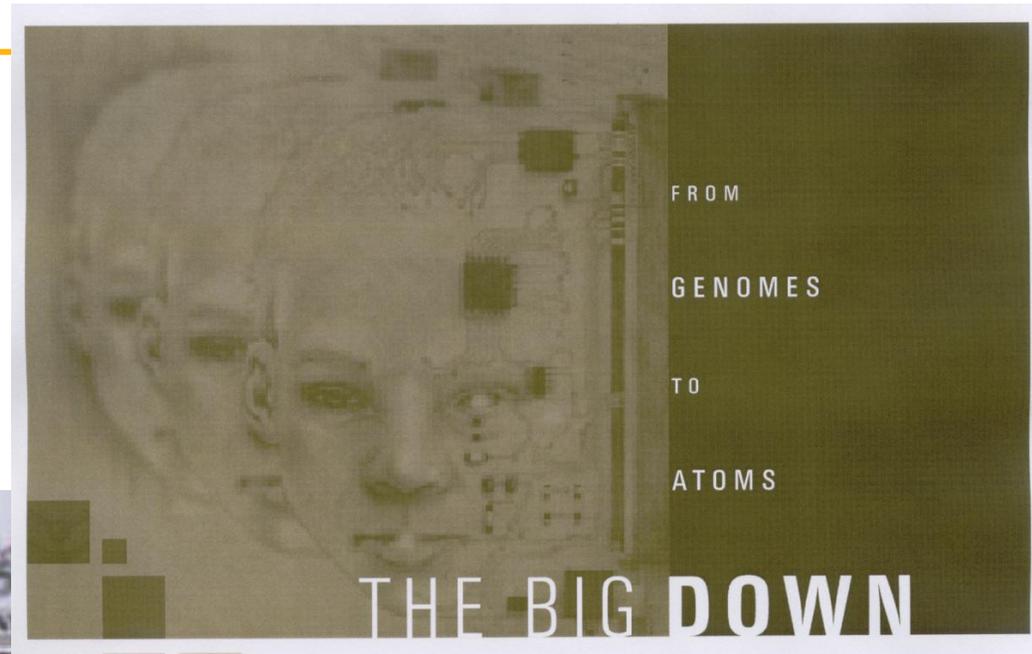
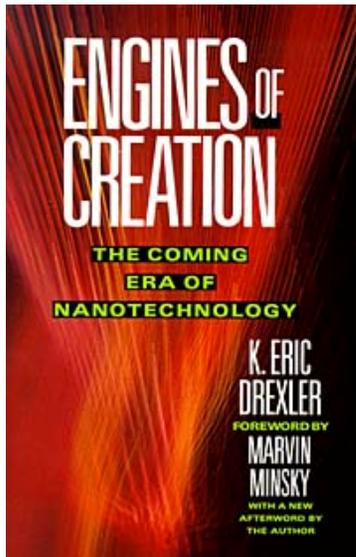
- Matériaux composites, poudres, enrobages, céramiques ...
- Catalyseurs
- Cosmétologie
- Nanoélectronique, électronique moléculaire, optronique
- Médecine biologie
 - Puces à ADN
 - Labs on chips
 - Sondes diagnostiques (boîtes quantiques)
 - Vecteurs de médicaments

- Inquiétudes **sociétales**:

libertés individuelles (RFID), manipulations sur le biologique et l'humain (les OGM ne sont pas loin...).

- **Toxicité** et **écotoxicité** peu connues
- **Mesure et caractérisation** des nanoparticules difficiles à réaliser
- **Efficacité des moyens de protection** à démontrer
=> protection des travailleurs, du public, de l'environnement

Des inquiétudes très médiatisées



De nombreux rapports scientifiques



COMITÉ DE LA PRÉVENTION
ET DE LA PRÉCAUTION



NANOTECHNOLOGIES NANOPARTICULES

QUELS DANGERS, QUELS RISQUES ?

Paris, mai 2006

MINISTÈRE DE L'ÉCOLOGIE ET DU DÉVELOPPEMENT DURABLE

LES NANOMATERIAUX

Effets sur la santé de l'homme et sur
l'environnement

Juillet 2006

Quelques conclusions en terme de risque HSE



- Inquiétudes spécifiques pour les activités susceptibles d'émettre des nanoparticules dans les ambiances de travail ou l'environnement (et non l'ensemble des nanotechnologies)
- Possibilité d'effets toxiques spécifiques aux nanoparticules en raison même de leur dimension nanométrique
- Données toxicologiques très parcellaires

=> DANS LE DOUTE:

Limiter l'exposition des travailleurs et de la population

à un niveau ALARA

Nous baignons déjà dans un milieu de nanoparticules

Nanoparticules naturelles :

sel de mer, poussières végétales, terrestres, volcaniques...

Nanoparticules produites non intentionnellement par l'homme :

condensation des gaz de combustion, suies liées aux énergies fossiles, poussières liées à l'industrie et les transports, d'origine domestique

Procédés industriels: fumées de soudage, fabrication et utilisation du noir de carbone, des fumées de silice, du TiO_2 ...

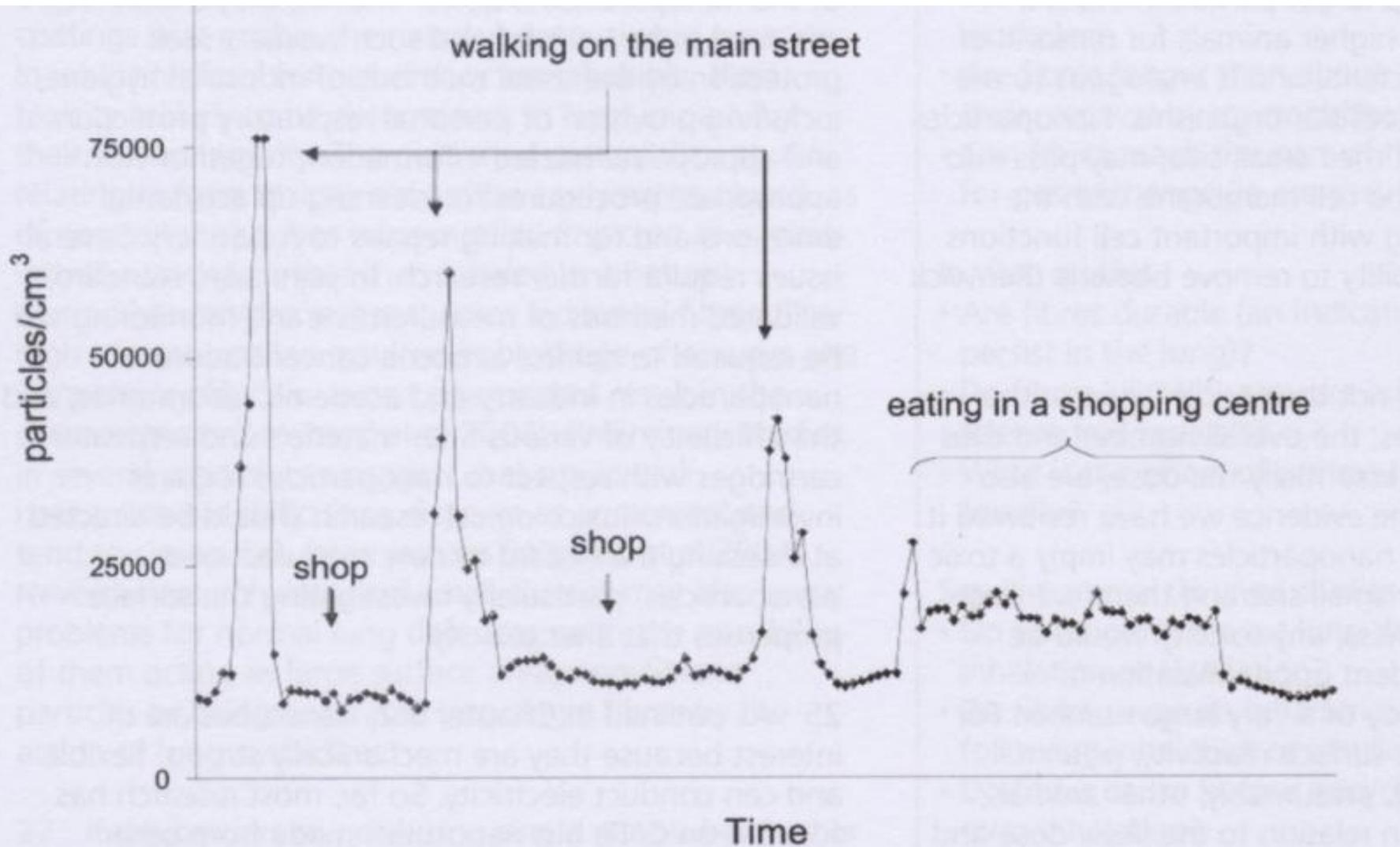
Bruit de fond ambiant très important :

Concentrations habituelles dans une pièce:

entre **5 000 et 15 000 part / cm³**

Concentrations les plus élevées = **80 000 à 150 000 part / cm³**

Pollution urbaine



The Royal Society & The Royal Academy of Engineering Nanoscience and nanotechnologies | July 2004 |

Quelques mesures dans différentes activités « conventionnelles »

Möhlmann 2005



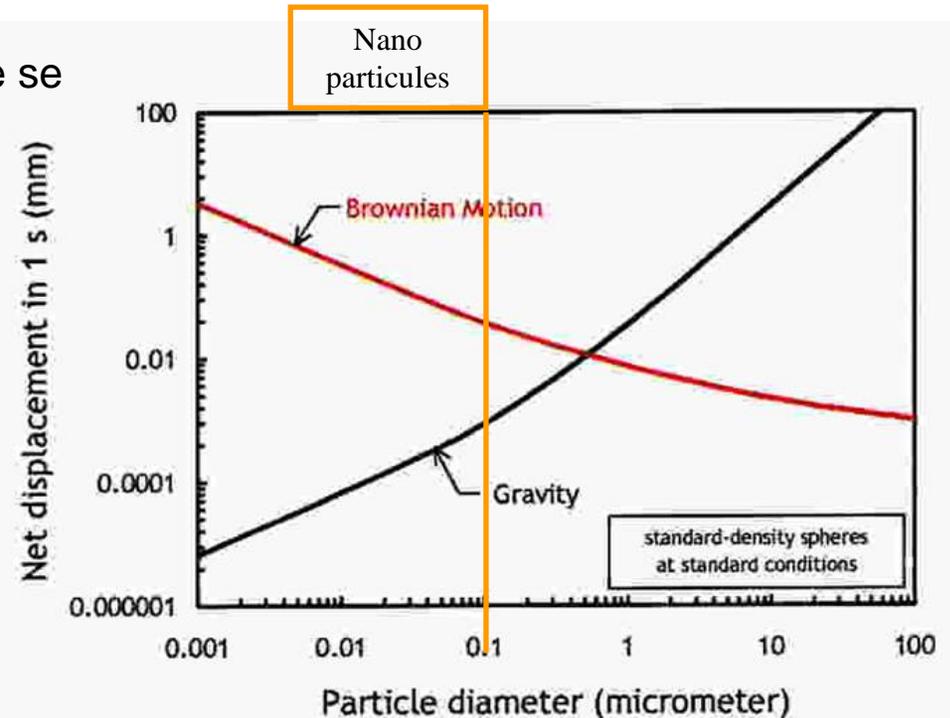
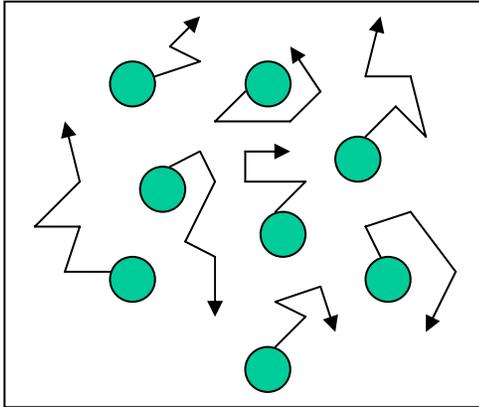
Procédés	Concentration totale dans la gamme de mesure: 14 - 673 nm en particules / cm ³	Dimension moyenne en nm
Extérieur, bureaux	⇒ 10 000	
Fonderie de silicium	⇒ 100 000	280 - 520
Broyage de métal	⇒ 130 000	17 - 170
Soudage	⇒ 400 000	36 - 64
Découpe au plasma	⇒ 500 000	120 - 180
Boulangerie	⇒ 640 000	32 - 109
Terrain d'aéroport	⇒ 700 000	< 45
Brasage fort	54 000 à 3 500 000	33 - 126
Soudure autogène	100 000 à 40 000 000	40 - 600

Particularités

des aérosols de nanoparticules

Diffusion thermique (mouvement brownien)

- Plus une NP est petite, plus elle se comporte comme un **GAZ**

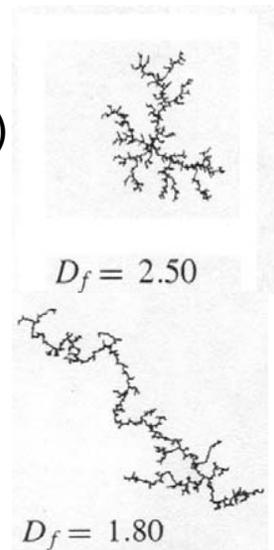
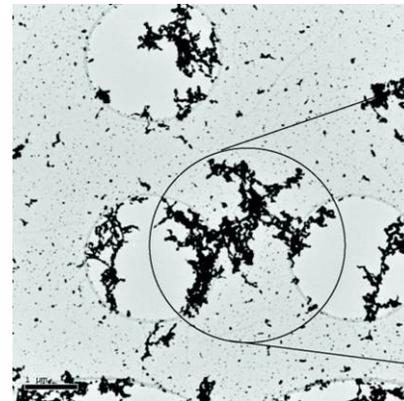
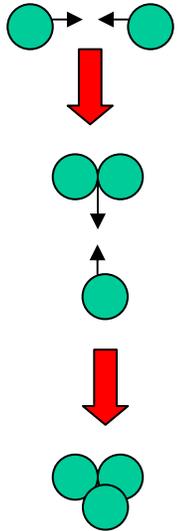


- La **sédimentation n'a qu'une faible influence** sur le déplacement des nanoparticules
- La **diffusion turbulente régit le transfert rapide à l'échelle macroscopique**.
Globalement, les nanoparticules suivent les courants d'air

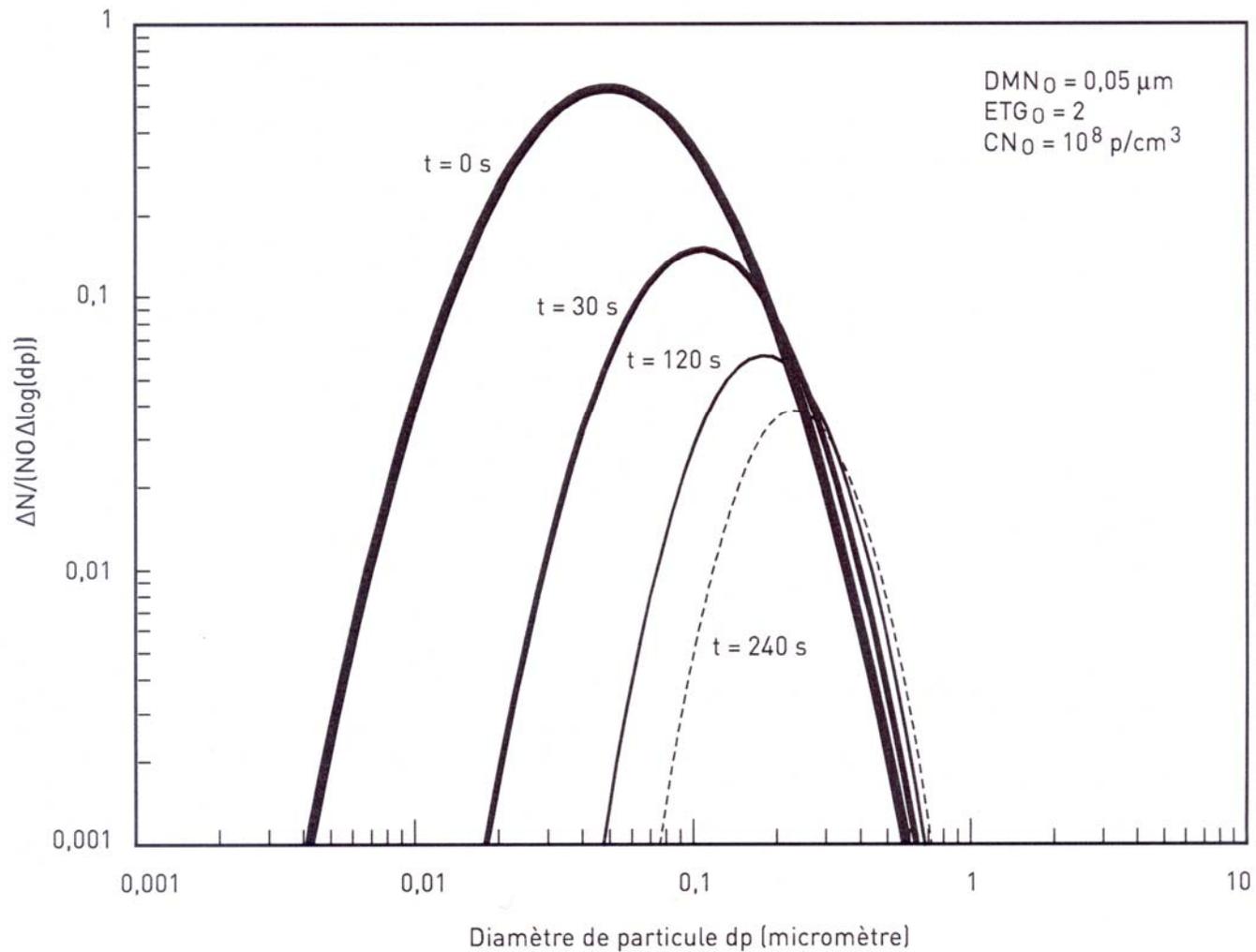
=> **confinement plus difficile à assurer**
=> **diffusion à distance du point d'émission**
=> **grande persistance dans l'air**

Coagulation, agglomération des nanoparticules

- Du fait du mouvement brownien:
nombreux chocs interparticulaires
- => agrégats, agglomérats
 - Modification des caractéristiques granulométriques:
 - La taille augmente,
 - Le nombre diminue
 - => modification des propriétés aérodynamiques des nanoparticules (qui peuvent devenir micrométriques)



Evolution dans le temps de la granulométrie d'un aérosol de NP

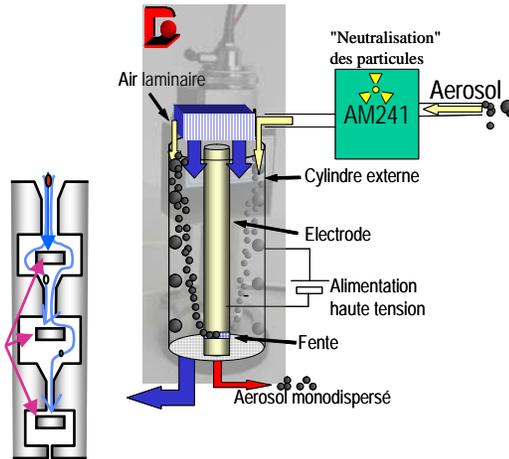
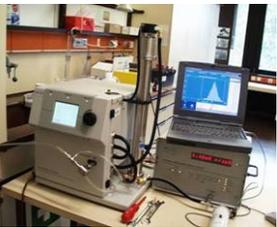
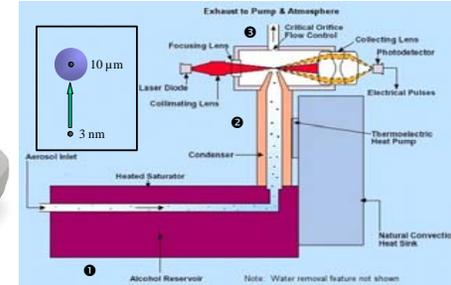


Remerciements à O. Witschger

Techniques de mesure des aérosols de nanoparticules

Mesure des concentrations en nombre

- condensation = CPC
- mesure électrique = électromètre



Mesure de la granulométrie

- diffusion
- analyse de mobilité électrique = DMA
- inertie = ELPI

Scanning Mobility Particle Sizer
SMPS = DMA + CPC

Identification de la NP après échantillonnage

- par la forme: observée en microscopie électronique
- nature chimique: par spectromètre de masse, ou à absorption atomique

+ autres équipements en cours de développement



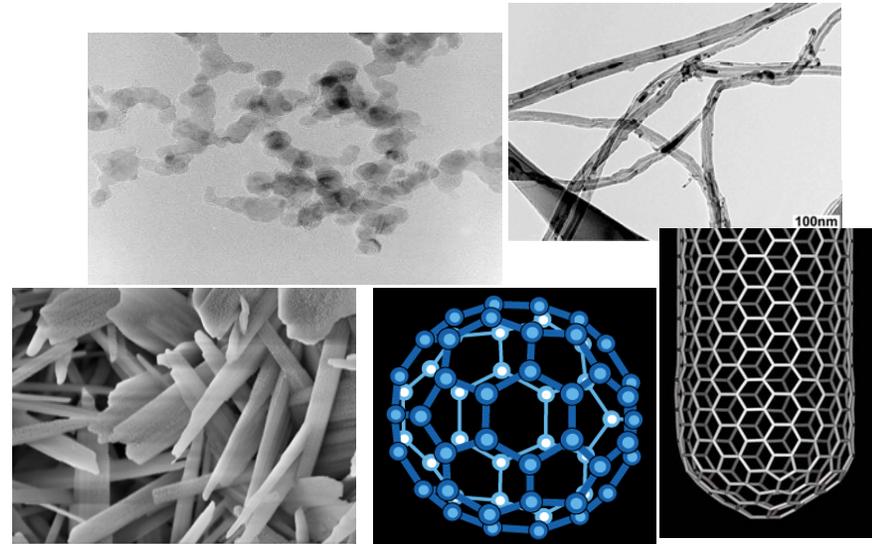
Difficultés pour mesurer les nanoparticules



- **Bruit de fond « naturel » très important** => difficulté de détecter une élévation due à un procédé (sauf en salle propre)
- Particules trop petites pour détecteurs optiques classiques
- Équipements de mesures existants pour déterminer la granulométrie = **équipements de laboratoire coût > 60k€**
- Ces appareils ne permettent pas de **différencier les particules « naturelles » de celles en rapport avec le procédé.**
- **Difficultés de mesure selon les formes** : sphériques OK mais autres et notamment nanotubes de carbone ?

Il est probablement plus difficile de mesurer les nanoparticules

Que de s'en protéger



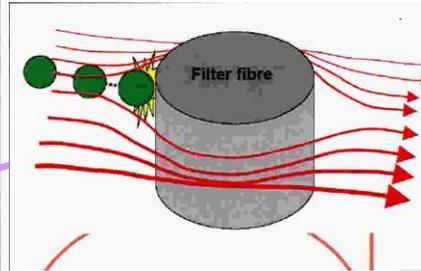
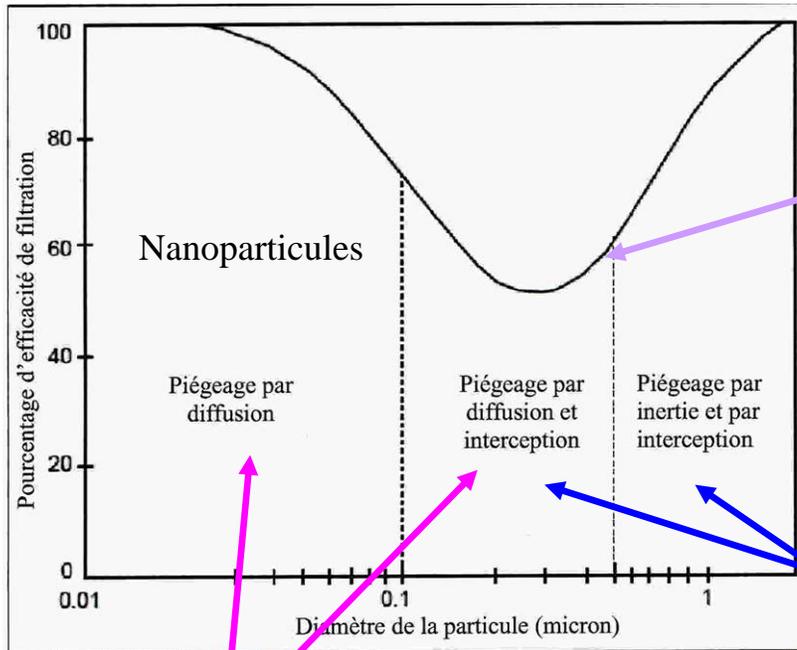
Efficacité des filtres anti particules



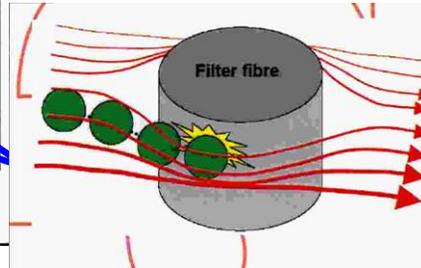
- Filtres anti particules: constitués de fibres orientées de façon aléatoire, de diamètre, d'épaisseur et de densité variables.
- Un filtre ne se comporte pas comme un tamis qui ne laisserait passer que les particules les plus petites.
- Deux théories de la filtration:
 - L'efficacité augmente lorsque la taille des particules diminue
=> captation par diffusion brownienne
 - En dessous d'une certaine taille, l'efficacité diminue
=> rebond thermique

Théorie classique de la filtration

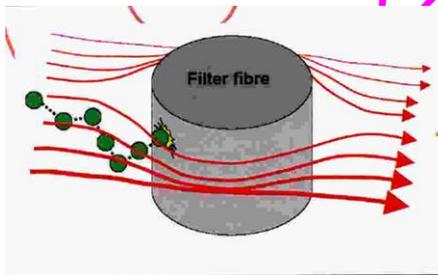
Efficacité d'un filtre en fonction du diamètre des particules



Impaction
inertielle



Piégeage
par interception

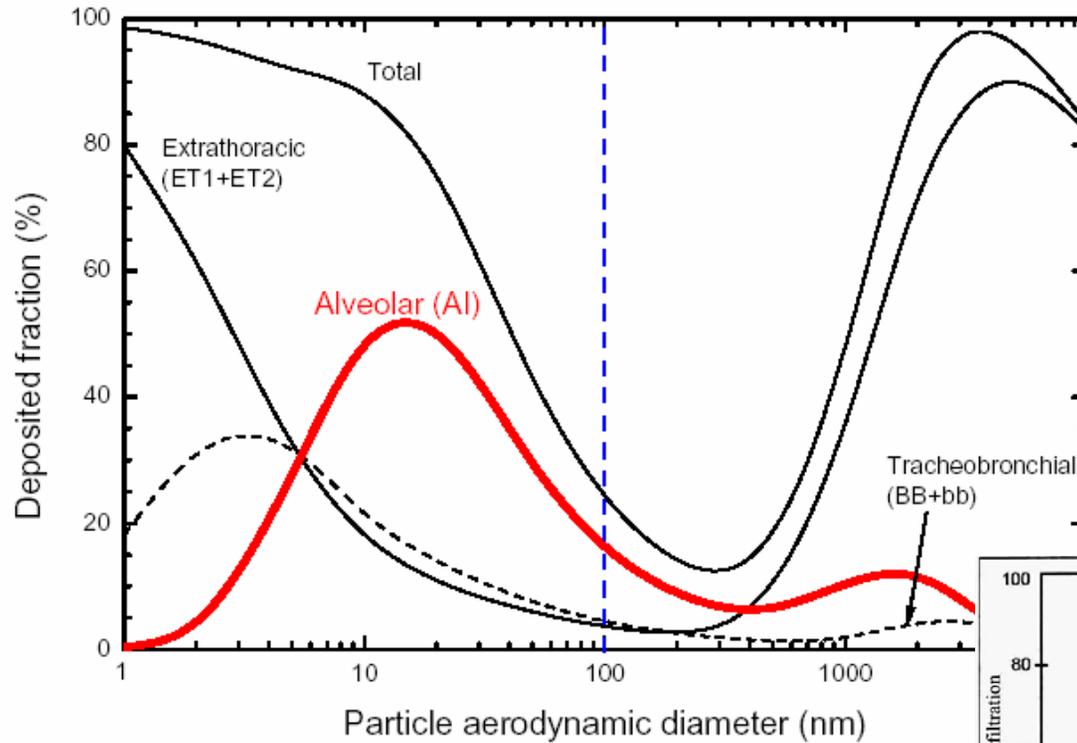


Piégeage
par DIFFUSION

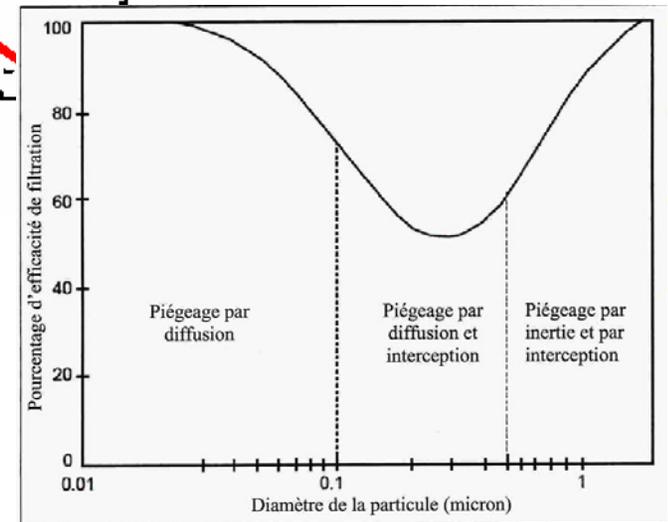
+ **filtration électrostatique**

Efficacité minimale de filtration entre 100 et 500 nm
MPPS = Most Penetrating Particle Size

le poumon – filtre à particules

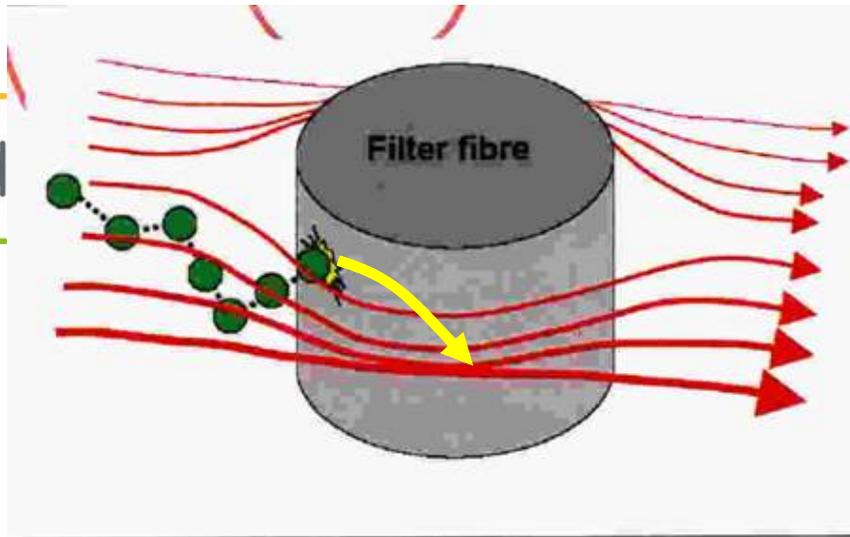


Courbes de dépôts dans les voies respiratoires (CIPR 66)



La théorie du rebond thermique

cea



En dessous d'une certaine taille
les nanoparticules impactent
les fibres du filtre
puis rebondissent
échappant à la captation

Cette théorie est invoquée

- pour des dimensions inférieures à 20-50 nm
- pour expliquer certains résultats expérimentaux depuis une quinzaine d'années
 - baisse d'efficacité de filtration en dessous de 20-50 nm
 - ou augmentation d'efficacité moins importante que prévue

Classification des filtres à particules (non exhaustif !)



- Filtres de ventilation classés HEPA ou ULPA
- Filtres d'EPI classés FFP1, FFP2; FFP3
- Tests normalisés réalisés avec des particules de NaCl de 300 nm :
- Efficacité pouvant atteindre 99,99 %, selon les classes

Pas de protocole normalisé pour tester l'efficacité

vis-à-vis des particules nanométriques

Etudes expérimentales avec particules nanométriques

- Données relativement peu nombreuses
- Résultats variables selon
 - La nature des particules utilisées (nature chimique, forme, chargées ou non chargées ...)
 - La nature des filtres étudiés
 - Les débits utilisés
 - Les protocoles expérimentaux mis en œuvre:
 - Difficulté de **générer des aérosols** bien calibrés pour des dimensions de plus en plus petites
 - Difficultés de **mesure des concentrations** d'aérosols en amont et en aval du filtre
- Globalement, les résultats confirment une **augmentation de l'efficacité de filtration avec la diminution de la taille => 20 – 50 nm**
- **En deçà** : l'hypothèse du rebond thermique reste à confirmer ou infirmer

Programme NANOSAFE 2



Tests d'efficacité des EPI

- Médias filtrants, filtres à très haute efficacité et FFP3
- Masques, gants, tenues

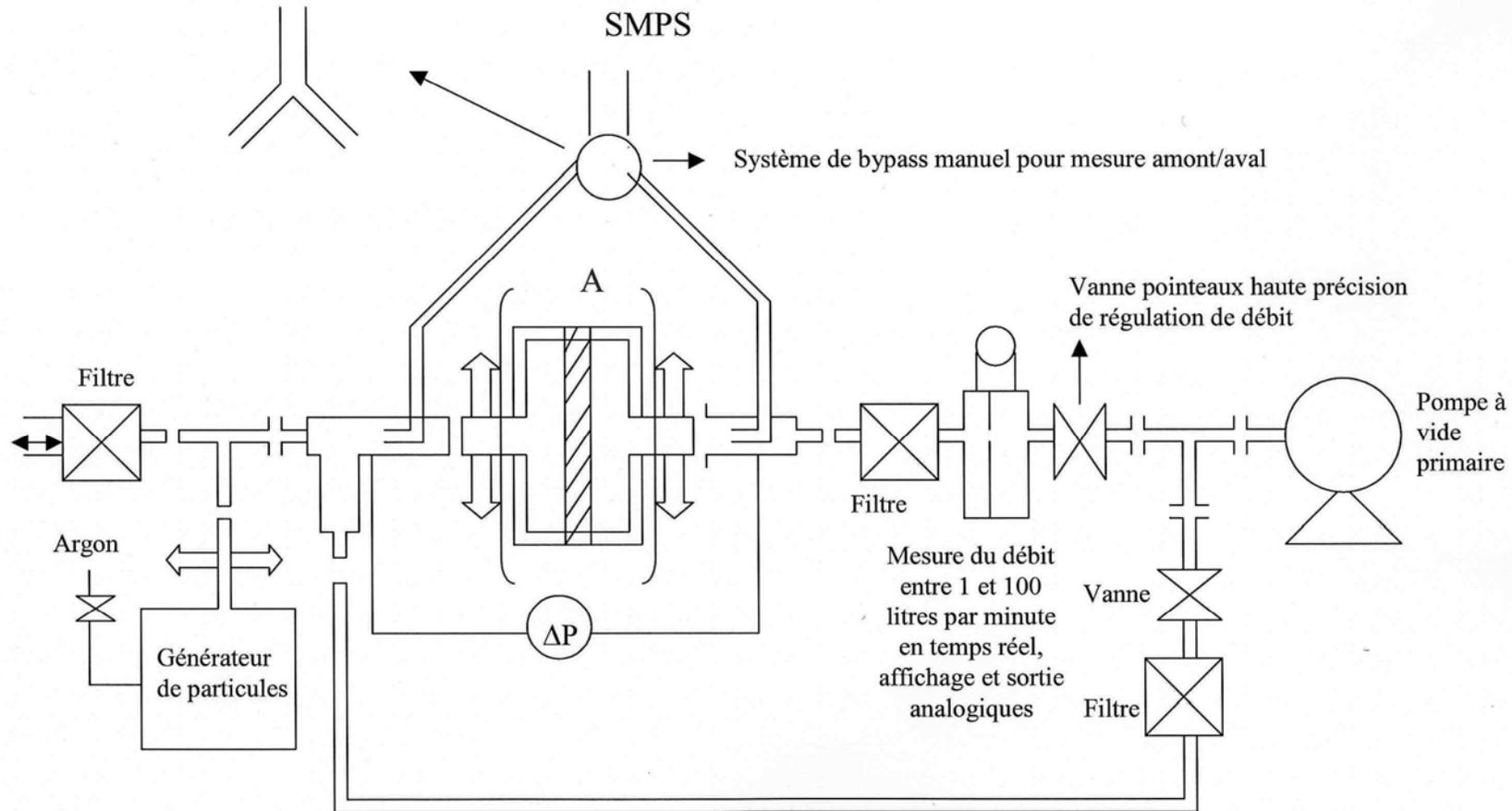
par rapport à 3 types de nanoparticules

carbone, TiO_2 , nanotubes de carbone

- Filtres et masques => tests par filtration (débit d'air)
Gants et tenues => tests de diffusion (contact avec les particules)

Schéma d'un banc de test de média filtrants (nanosafe 2)

(DRT Grenoble/LITEN/DTNM/L2T)



Banc de test



Tests des medias filtrants THE : premiers résultats



- Efficacité très supérieure à 99,90 % pour particules > 20 nm
- Confirmation de la théorie classique de filtration
- Mesures pour dimensions inférieures à 20 nm à confirmer.

Quelques résultats récents

Efficacité des masques filtrants vis-à-vis des nanoparticules

Carsten Möhlmann, Johannes Pelzer, Markus Berges BGIA Allemagne

3rd International Symposium on Nanotechnology, Occupational and Environmental Health 2007, Taipei, Taiwan

Différents masques FFP 1 2 3 (fibres de verre + électrostatiques)
testés avec particules de NaCl

Dimension	Pénétration	
14-100 nm	Nombre	masse
Fibres de verre P2	0,654 %	1,354 %
Fibres de verre P 3	0,007 %	0,018 %
Electrostatique P1	1,477 %	2,109 %
Electrostatique P2	0,290 %	0,543 %

Quels que soient ces résultats, ils ne doivent pas faire oublier



le risque de fuites au niveau des masques

Pour cette raison, certains préconisent l'utilisation de

Masque complet à ventilation assistée avec filtre P3

Et la protection cutanée....



- Pas d'étude publiée utilisable pour juger de l'efficacité des gants ou tenues vis-à-vis des nanoparticules
- En pratique, on considère actuellement que des gants de protection chimique et des tenues type Tyvek assurent une protection satisfaisante

Et les normes ?



- L'ISO a lancé en novembre 2005 le comité technique ISO/TC 229 nanotechnologies.
 - 3 groupes de travail ont été lancés
 - 1 : terminologie et nomenclature piloté par le Canada
 - 2 : métrologie et caractérisation piloté par le Japon
 - 3 : **santé, sécurité et environnement** piloté par les USA
 - Habituellement, les groupes de travail ont 3 ans pour évaluer l'opportunité du sujet et l'étendue des sujets devant faire l'objet de normes
- => Il n'y aura probablement pas de normes avant fin 2008 ...

Conclusions



- En l'absence de normes, chaque industriel ou centre de recherche a aujourd'hui ses propres pratiques en matière de protection des travailleurs par rapport au risque « nano »
- Il convient de privilégier la protection intégrée aux procédés et la protection collective
- Si nécessaire, le choix d'un EPI approprié doit être fait par un hygiéniste industriel averti des spécificités de l'évaluation des expositions et des moyens de protection pour les nanoparticules



Merci de votre attention
