

Centre de Recherche sur la Matière Divisée
1^b rue de la Férellerie, 45071 Orléans La Source

NANOMATERIAUX : RISQUES POUR LA SANTE ET L'ENVIRONNEMENT

RAPPORT D'ETUDE DE

Peggy LAMY

Docteur en sciences des matériaux
CRMD, Orléans, France

SOUS LA RESPONSABILITE DE

Marie-Louise SABOUNGI

Directrice du Centre de Recherche sur la Matière Divisée
CRMD, Orléans, France

Luc BRUNET

Responsable du département pyrotechnie, société Giat industries
Giat industries, Bourges, France

Ces travaux ont été coordonnés par le Centre National des Risques Industriels avec le soutien financier de l'Etat (FNADT), du Conseil Général du Cher et de Giat Industries.

SOMMAIRE

I. INTRODUCTION	1
II. DEROULEMENT DE L'ETUDE	1
III. ETAT DES CONNAISSANCES EN MATIERE D'ETUDES ET DE GESTION DES RISQUES LIES AUX POLLUTIONS PARTICULAIRES	2
III.1. GENERALITES SUR LES POLLUTIONS PARTICULAIRES.....	3
III.1.1 <i>Définitions</i>	3
III.1.2 <i>Effets biologiques des aérosols</i>	6
III.2. RISQUES DES NANOPARTICULES POUR LA SANTE	8
III.2.1 <i>Généralités</i>	8
III.2.2 <i>Les études menées</i>	9
III.3. RISQUES POUR L'ENVIRONNEMENT	12
III.4. CONCLUSION	13
IV. EVALUATION DES RISQUES LIES A L'UTILISATION DE NANOMATERIAUX EN PYROTECHNIE	14
IV.1. PROCEDES UTILISES EN PYROTECHNIE POUR LA MISE EN ŒUVRE DE NANOPARTICULES.....	14
IV.2. RISQUES TOXICOLOGIQUES.....	17
IV.2.1 <i>prélèvement</i>	17
IV.2.2 <i>taux de particules relevés</i>	18
IV.3. RISQUES D'EXPLOSION	19
IV.4. RISQUES PYROTECHNIQUES	20
IV.5. CONCLUSION	22
V. METHODES DE PREVENTION ET DE PROTECTION POUR LIMITER LES RISQUES	22
VI. CONCLUSION	24
BIBLIOGRAPHIE	26
ANNEXE : RESULTATS DES PRELEVEMENTS D'ALUMINIUM NANOMETRIQUE	28

TABLES DES FIGURES ET TABLEAUX

TABLEAU 1 : CLASSIFICATION PAR TYPE D'AEROSOL SOLIDE	4
TABLEAU 2 : PRINCIPALES FORMES DE PARTICULES	5
TABLEAU 3 : VALEURS MOYENNES DES TAUX DE PARTICULES MESURES	18
TABLEAU 4 : ESSAIS DE SENSIBILITE REALISES A GIAT INDUSTRIES SUR DES COMPOSITIONS PYROTECHNIQUES.....	20
TABLEAU 5 : ESSAIS DE SENSIBILITE SUR DES COMPOSITIONS EXPLOSIVES (GIAT ET LITTERATURE)	21
TABLEAU 6 : TESTS DES MASQUES RESPIRATOIRES	24
TABLEAU 7 : PRELEVEMENTS DE PARTICULES D'ALUMINIUM AU COURS DU VERSEMENT	28
TABLEAU 8 : PRELEVEMENTS DE PARTICULES D'ALUMINIUM AU COURS DE LA PESEE	29
FIGURE 1 : DIAMETRES DES PARTICULES DE DIFFERENTES SUBSTANCES.....	3
FIGURE 2 : CONCENTRATION EN PARTICULES POUR DIFFERENTS ELEMENTS ENVIRONNEMENTAUX	4
FIGURE 3 : LES VOIES RESPIRATOIRES.....	6
FIGURE 4 : EVOLUTION DES DEPOTS EN FONCTION DE LA TAILLE DES PARTICULES	7
FIGURE 5 : SUIVI DE L'UTILISATION DES NANOMATERIAUX DANS LES TROIS PRINCIPAUX MODES DE MISE EN ŒUVRE UTILISES EN PYROTECHNIE (COULEE, COMPRESSION, EXTRUSION)	16
FIGURE 6 : SYSTEME DE POMPAGE UTILISE	17
FIGURE 7 : SYSTEME DE RECUPERATION DES PARTICULES (PORTE-FILTRE APPELE CYCLONE) ...	18
FIGURE 8 : COMPARAISON DES TAUX DE PARTICULES MESURES.....	19

I. INTRODUCTION

Les nanoparticules sont des particules ultrafines ayant un diamètre inférieur à 100nm. Elles se situent à une échelle moléculaire comprise entre celle d'une molécule d'ADN dont la largeur est de 2,5nm et celle d'un globule rouge humain de diamètre 800nm.

Les particules ultrafines ont en premier lieu été décelées dans les fumées de moteurs diesels et les fumées de cigarettes. En milieu professionnel, l'évolution des technologies entraîne la manipulation et l'exposition des personnels à ces particules ultrafines. Même si, pour l'instant, la quantité de nanoparticules utilisées et les applications industrielles sont encore peu nombreuses, les diverses estimations disponibles montrent que cette quantité va devenir très importante dans les dix prochaines années. Il n'est donc pas possible d'envisager de ne pas étudier l'impact que l'utilisation de ces particules ultrafines peuvent avoir sur la santé et l'environnement.

L'utilisation de nanomatériaux pulvérulents en pyrotechnie est très récente. Le but de cette étude est de définir, au travers des procédés de mise en œuvre des nanoparticules en pyrotechnie, quels sont les risques liés à l'utilisation de nanomatériaux. Les changements de propriétés entre les particules classiques (micrométriques) et les particules ultrafines (nanométriques) est tel qu'un simple transfert des connaissances et techniques n'est pas envisageable. Il s'agira vraiment d'évaluer les avantages et inconvénients d'un nouveau type de matériaux.

II. DEROULEMENT DE L'ETUDE

La démarche d'industrialisation de produits à base de nanoparticules doit s'accompagner d'une exigence systématique de maîtrise des risques à chaque étape de la filière industrielle. Il n'existe à ce jour aucune étude concluante sur l'évaluation des dangers qui pourraient être directement reliés à la manipulation de particules nanométriques. L'état d'avancement des nanosciences et nanotechnologies ne permet pas encore de connaître et de bien évaluer ces risques. La tendance est de minimiser ces risques, en rapport à la vaste étendue des applications possibles et envisagées. Il n'en demeure pas moins que ce problème est de plus en plus soulevé dans la communauté scientifique.

Cette étude va tenter de mettre en avant les trois risques majeurs liés à l'utilisation de nanoparticules :

- tout d'abord le risque d'inhalation par les personnels et d'intoxications,
- ensuite, le risque de dispersion dans les salles de manipulation et d'explosion,
- enfin, le risque de dispersion dans l'environnement et de contamination.

Le cadre général de cette étude est la sécurisation de l'utilisation de nanoparticules en pyrotechnie. Le but de cette étude est d'apporter des débuts de réponses aux questions suivantes :

- Existe-il une toxicité spécifique du fait de la tailles ?
- Les moyens de protection collective et individuelle sont-ils toujours efficace face à une pollution de type nanométrique » ?
- Quelles implications peut-on attendre en terme de valeur limites d'exposition sur les lieux de travail ?
- Que dit la réglementation en pareil cas ?

Pour cela, nous allons tenter de :

- réaliser un état des connaissances en matière de d'études et de gestion des risques liés aux pollutions particulières en général, et aux particules nanométriques en particulier,
- identifier les procédés utilisés en pyrotechnie pour la mise en œuvre de nanoparticules,
- mettre en place des mesures de taux de particules nanométriques respirables et dispersées,
- corrélérer les résultats de mesures aux normes existantes et aux études déjà réalisées,
- évaluer les impacts potentiels sur la santé, la sécurité et l'environnement,
- évaluer et adapter des méthodes de prévention et de protection pour limiter les risques.

Ces six points constitueront les six différentes parties autour desquelles cette étude sera articulée.

III. ETAT DES CONNAISSANCES EN MATIERE D'ETUDES ET DE GESTION DES RISQUES LIES AUX POLLUTIONS PARTICULAIRES

Les particules nanométriques ont, de part leur taille, non seulement la faculté d'atteindre les ramifications les plus profondes des voies respiratoires (comme c'est aussi le cas des particules de diamètre inférieur à 2,5µm) mais ont de grandes facilités pour franchir les barrières épithéliales (alvéolaires ou intestinales) et passer dans la circulation générale sanguine. Cette propriété leur ouvre d'ailleurs des perspectives prometteuses, avec des applications thérapeutiques visant à libérer des drogues dans le cerveau via le passage, jusqu'alors inaccessible, de la barrière hémato-encéphaliques. A l'opposé, leur passage dans le flux sanguin serait, en partie, responsable de l'augmentation des maladies cardiovasculaires dans les populations exposées à la pollution atmosphérique [1].

Une autre de leurs particularités est que, pour un volume inhalé équivalent, 1 particule de 5µm équivaut à 12500 particules de 100nm représentant une surface 50 fois plus grande. Le grand nombre de ces très fines particules et leur grande surface spécifique augmentent d'autant les contacts avec les membranes et molécules biologiques. Ces contacts, sources de radicaux, sont responsables, au moins en partie, de la toxicité des poussières que l'on pensait être « inertes » (dioxyde de titane, silice amorphe...). Or l'inflammation est à l'origine de nombreuses pathologies pulmonaires (emphysème, fibrose, silicose) consécutives à l'inhalation de poussières ou même digestive dans le cas de la maladie de Crohn¹.

A l'heure où les inquiétudes les plus fantaisistes fleurissent et affolent l'opinion publique, des études scientifiques sérieuses sont lancées sur ce thème de part le monde. Il est important de faire la part des choses et de ne pas condamner les nanomatériaux sur des idées sans fondements, comme les déclarations du Prince Charles en avril 2003. Influencé par la lecture de « La Proie » un roman de science fiction de Michael Crichton (l'auteur de Jurassic Parc »), le Prince Charles avait évoqué la possibilité de l'anéantissement de la vie sur terre par la « grey goo », une matière visqueuse grise composée d'une multitude de nanorobots qui se reproduiraient jusqu'à la prise de contrôle de la planète [2]. Ces propos avaient suscité de très vives inquiétudes auprès du public qui ne connaissait qu'à peine le terme nanotechnologie. Devant de telles réactions, il est indispensable de disposer d'éléments sérieux et de résultats tangibles de réflexions.

¹ La maladie de Crohn est une maladie inflammatoire chronique affectant la partie terminale de l'intestin grêle (l'iléon) et assez souvent le colon, rarement d'autres parties du tube digestif. La maladie évolue par poussées tout au long de la vie.

III.1. Généralités sur les pollutions particulaires

Les différentes formes de pollutions particulaires peuvent être regroupées sous le terme d'aérosol. Souvent sans odeur et invisibles, les aérosols (poussières, particules, brouillards, fumées de combustion et de condensation,...) sont une source importante d'agressions dans le milieu du travail. L'analyse de la contribution des aérosols aux risques d'intoxication, d'explosion et de contamination demande une compréhension des phénomènes physiques comme la sédimentation, le dépôt par inertie, l'interception, la précipitation électrostatique et la diffusion tout autant que la biomécanique des voies respiratoires. Dans les paragraphes suivants, nous allons évaluer les caractéristiques physico-chimiques et les effets des aérosols ainsi que les méthodes de mesure permettant de connaître leur dispersion et leur concentration.

III.1.1 Définitions

Un aérosol est une suspension de particules solides ou liquides dans un gaz (solides dans le cas des nanoparticules), généralement polydispersées, de taille (diamètre) variant de $0,001\mu\text{m}$ à $100\mu\text{m}$ et plus. On utilise le diamètre comme indicateur de la taille des particules. Cette dimension, valeur à peu près exacte dans le cas des particules sphériques, est une approximation grossière dans le cas des particules de géométrie irrégulière. On parle aussi de diamètre aérodynamique. Le diamètre aérodynamique équivalent est le diamètre qu'aurait une particule sphérique de densité égale à l'eau dont la vitesse de chute, dans une chambre d'air calme, serait la même que la particule considérée. La polydispersité, dans le cas des aérosols, indique que les particules qu'on retrouve dans l'air sont de tailles variées (diamètre). Plus un échantillon d'aérosol est polydispersé, plus la gamme de taille de ces particules est large [3].

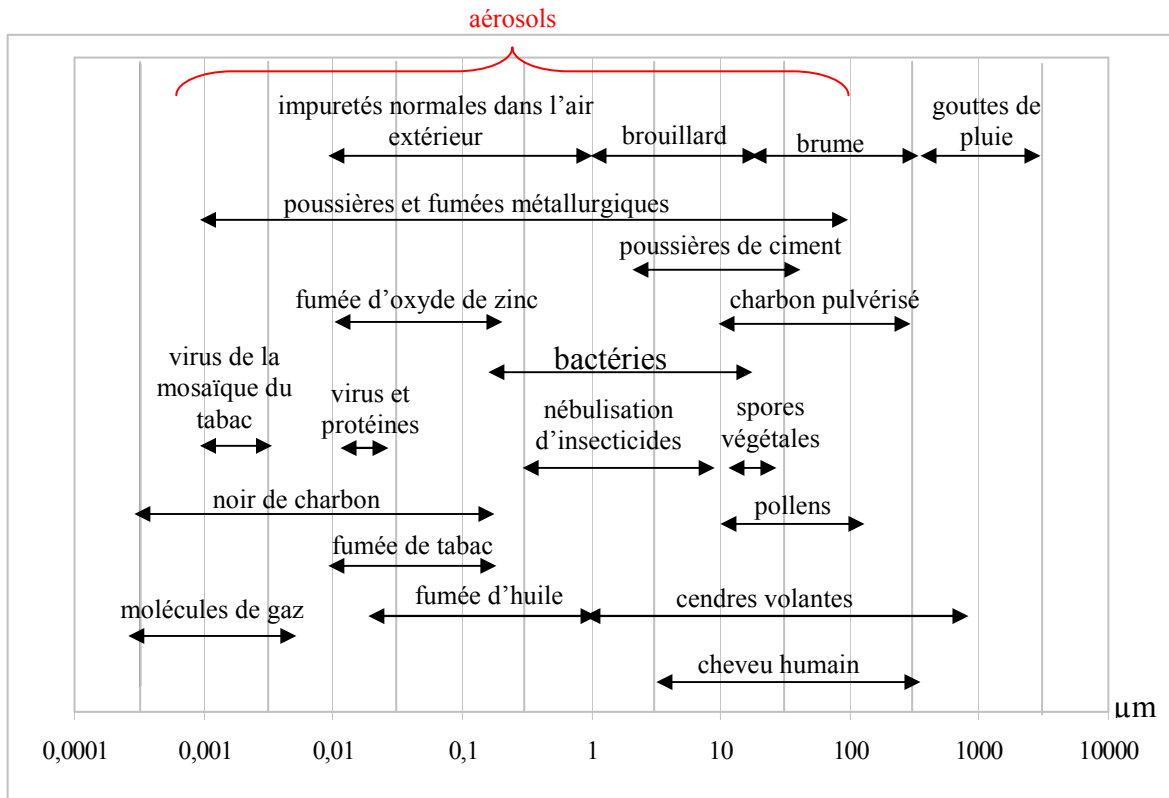


Figure 1 : diamètres des particules de différentes substances

La concentration en aérosols dans l'air s'exprime généralement en mg/m^3 . Il s'agit de la masse d'aérosol par unité de volume d'air. Les aérosols sous formes de fibres font exception à cette règle : on rapporte leur concentration en f/cm^3 , le nombre de fibres par cm^3 d'air.

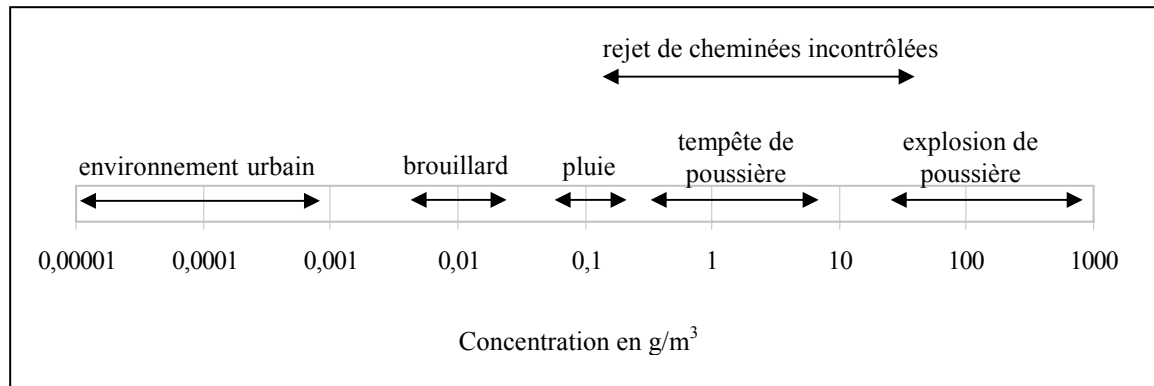


Figure 2 : concentration en particules pour différents éléments environnementaux






Afin de rendre les choses plus claires, les aérosols sont généralement classés en fonction du processus qui les a générés. Cette classification est associée à une première approximation des dimensions des aérosols.

Tableau 1 : classification par type d'aérosol solide

Solide	Diamètre aérodynamique équivalent (μm)
<u>Poussière</u> : particule solide formée par un processus mécanique de désintégration de la matière première (meulage, sciage, polissage, sablage...)	> 1
<u>Fumée de combustion</u> : particules solides formées par un processus de combustion incomplète de matières organiques (incendie, fours à coke, moteurs à combustion, brûleurs à gaz...)	0,01 à 1
<u>Fumée de condensation</u> : particule solide formée par un processus de condensation d'une vapeur de métal (soudure, coulée de fonderies)	0,001 à 1
<u>Fibre</u> : particule solide formée par un processus mécanique dont le rapport longueur/diamètre est supérieur à 3 (amiante, laine minérale, fibre textile...)	> 0,003

Un aérosol peut être constitué de particules de différentes formes.

Tableau 2 : principales formes de particules

Forme	Apparence	Nature	Formation
sphérique		fumées pollens cendres	condensation dispersion combustion
irrégulière cubique		minéraux	désintégration mécanique
en plaques		minéraux épiderme	désintégration mécanique
fibreuse		fibres végétales et minérales	dispersion désintégration mécanique
en agrégats		noirs de charbon fumées	évaporation et condensation

Le comportement d'un aérosol dans l'air est fonction de ses dimensions, de sa géométrie, de sa densité et des paramètres du gaz (température, pression, humidité et vitesse).

Les mécanismes de dépôt sont les mécanismes qui interviennent dans les processus de filtration pour les fins de prises d'échantillon et de capture dans les systèmes de ventilation et dans le processus de dépôt dans les voies respiratoires [4], à savoir :

- dépôt par inertie : ce processus intervient à multiple reprise dans chaque cycle respiratoire alors que l'air inspiré doit constamment changer de direction pour suivre les multiples branchements du système respiratoire. A chaque changement brusque de direction, les particules ont tendance à continuer leur chemin et à frapper les parois des intersections. Ce mécanisme cause la déposition de la majeure partie des grosses particules et la majorité de la masse d'un aérosol dans les voies supérieures où les dimensions des conduits sont les plus grandes et les changements de direction les plus brusques.
- sédimentation : ce processus intervient dans les conduites plus petites et préférentiellement dans les sections horizontales. La particule, à cause de sa masse, quitte l'écoulement pour tomber sur la paroi.

Ces deux premiers processus sont accentués pour les matières hygroscopiques car leur volume et leur masse augmentent rapidement au contact de l'atmosphère saturée d'eau des voies respiratoires [5] :

- diffusion : les particules d'un diamètre inférieur à $1\mu\text{m}$ sont affectés par le phénomène de mouvement brownien : ces particules sont suffisamment petites pour que leur déplacement soit influencé par le mouvement aléatoire des molécules de gaz qui viennent en contact avec elles. Ce phénomène sera plus important pour les particules de moins de $0,5\mu\text{m}$ et ce dans les conduites les plus petites où le débit gazeux est le plus lent.

- interception : ce phénomène intervient lorsque la particule, sans dévier de son parcours dans l'écoulement gazeux, vient en contact avec la paroi, à cause de sa dimension, suffisamment pour y adhérer. L'efficacité de ce phénomène est proportionnelle au rapport du diamètre de la particule et de celui de la conduite. Une exception concerne les longues fibres qui se déposent dans les petites conduites sans le faire dans les plus grosses, à cause de leur longueur couplée à leur faible diamètre aérodynamique équivalent.
- précipitation électrostatique : ce phénomène intervient à cause de la charge induite sur les parois par les aérosols fortement chargés seulement.

III.1.2 Effets biologiques des aérosols

Les mécanismes qui influencent le comportement des aérosols dans les voies respiratoires sont les mêmes que pour le processus de filtration. Cependant, la géométrie spatiale complexe et le taux d'humidité des voies respiratoires sont des facteurs importants [6].

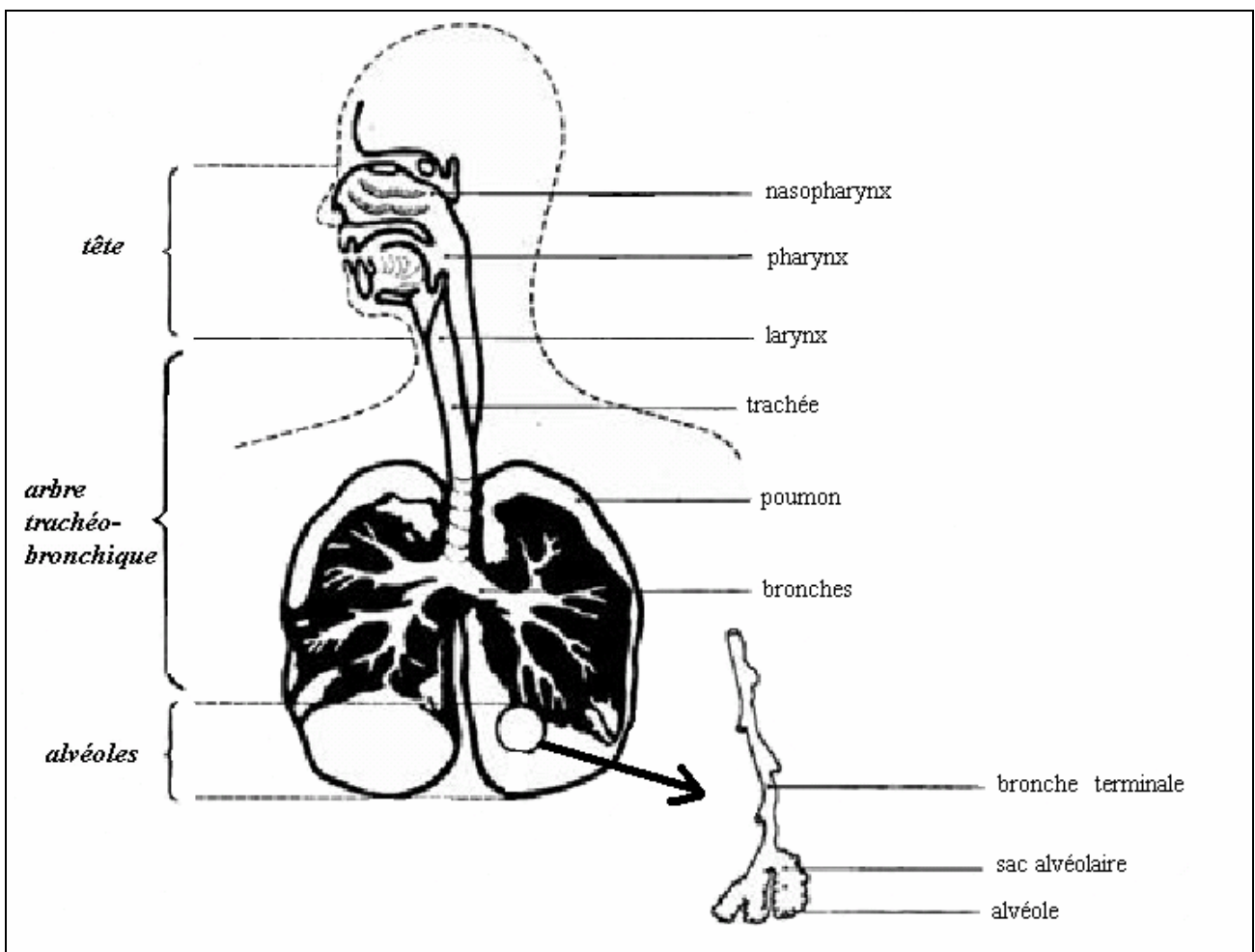


Figure 3 : les voies respiratoires

Le système respiratoire d'un adulte humain traite environ 10 à 20 m³ d'air par jour. La surface d'échange gazeux dans la région alvéolaire est d'environ 30 m² et elle est couverte d'environ 2000 km de capillaires. Le volume d'air lors de l'inhalation et de l'exhalation est de 700 ml au repos et peut être de 2 à 3 fois plus lors d'un effort. Le rythme respiratoire se

situé aux environs de 12 fois par minute au repos et ce rythme triple lors d'efforts. Environ 1,1 litres d'air résiduel n'est pas exhalé durant une respiration normale (mais il peut l'être lors de respiration forcée). Le parcours, à partir de la trachée, suit un dédale de 23 branchements dont 16 sont dans la région alvéolaire.

Les effets combinés des divers mécanismes de dépôt ont mené à la définition de la courbe de dépôt des aérosols dans les voies respiratoires selon les régions et le diamètre des particules.

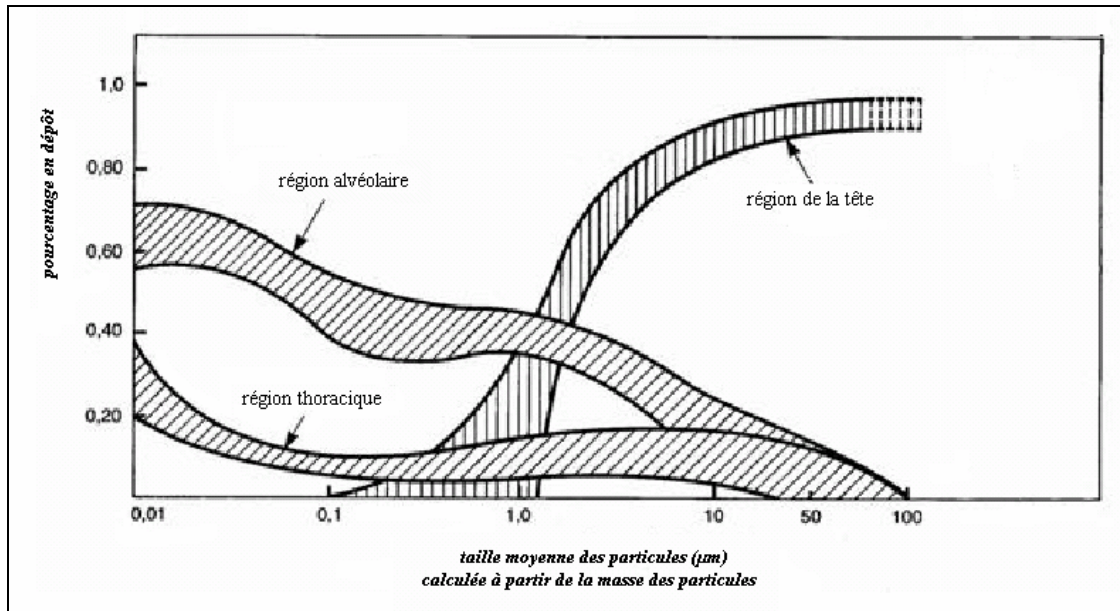


Figure 4 : évolution des dépôts en fonction de la taille des particules

Les mesures usuelles et la réglementation définissent les grandes classes d'aérosols (en fonction de la courbe de dépôt Figure 4) :

- les poussières totales : aérosols collectés avec un filtre attaché à un système d'aspiration d'air (ensemble des particules qui pénètrent par le nez et la bouche).
- les poussières respirables : la fraction des aérosols qui atteignent la région alvéolaire des voies respiratoires.
- la fraction inspirable (ou inhalable) : la fraction des aérosols qui pénètrent et se déposent dans les voies respiratoires, soit par la bouche ou par le nez, lors du processus normal d'inspiration,
- la fraction thoracique : la fraction des aérosols qui pénètrent et se déposent au-delà du larynx,
- la fraction alvéolaire (respirable) : la fraction des aérosols qui pénètrent et se déposent dans la région alvéolaire des voies respiratoires.

Les particules organiques et inorganiques peuvent être solubles ou insolubles dans les fluides des voies respiratoires. L'action chimique de l'aérosol sera principalement fonction de cette propriété. Les particules solubles passent en solution dans ces fluides à l'endroit où elles se déposent et sont diffusées dans tout l'organisme. Les substances toxiques dans ces particules sont donc distribuées de cette manière, de même que les substances simplement nuisibles. Les particules insolubles dans les fluides des voies respiratoires vont demeurer plus ou moins longtemps selon la capacité des mécanismes de « nettoyage » de s'en débarrasser,

qu'elles soient toxiques comme la silice ou l'amiante ou simplement nuisible comme le gypse ou l'oxyde d'aluminium.

Les effets toxiques des aérosols sur les deux premières régions des voies respiratoires sont essentiellement l'irritation et les effets systémiques des particules solubles. Diverses maladies respiratoires sont associées au dépôt de particules dans les parties alvéolaires : les pneumoconioses².

Pour les molécules toxiques sous forme micrométrique, la toxicité sera retrouvée sur les matériaux nanométriques. Il est donc d'ores et déjà possible d'attirer l'attention sur la manipulation de chrome VI, du plomb, du nickel, de l'arsenic, du cadmium, du mercure, du béryllium et des aérosols minéraux tels que le silicium, le quartz, l'amiante et les fibres de verre. (se reporter aux fiches INRS)

III.2. Risques des nanoparticules pour la santé

III.2.1 Généralités

Même si les avancées potentielles apportées par les nanotechnologies dans les domaines de la santé et de l'environnement sont les bienvenues, des inquiétudes ont vu le jour concernant les propriétés mêmes que les chercheurs et les industriels s'efforcent d'exploiter : par exemple, la grande réactivité de surface des nanoparticules et leur capacité à traverser les membranes des cellules. Ces propriétés ne représentent-elles pas des dangers pour la santé et l'environnement, en particulier n'engendrent-elles pas de toxicité accrue ? Pour l'instant, peu de nanoparticules chimiques sont produites à l'échelle industrielle et l'exposition à ces particules libres est limitée aux lieux de travail et à un petit nombre d'applications.

Les possibles risques pour la santé sont les suivants [7] :

- toxicité : a priori, les nanoparticules pourraient s'avérer plus toxiques par unité de masse que les particules plus volumineuses. Cela tient à la fois de leur plus grande surface par unité de masse et à leur plus grande réactivité chimique. Il semblerait également que les nanoparticules pénétreraient plus facilement les cellules que les plus grosses particules.
- pénétration de la barrière cutanée : les nanoparticules pourraient faciliter la production de molécules réactives qui mènent à l'endommagement cellulaire. Dans le cas des cosmétiques, les études publiées portant sur les particules utilisées sont encore insuffisantes, en particulier concernant l'incidence des particules d'oxyde de titane sur les peaux abîmées (souffrant d'eczéma par exemple). Cependant, l'industrie cosmétique doit disposer d'une certaine quantité d'informations.
- inhalation : les nanoparticules minérales présentent une faible solubilité et une faible activité de surface. En revanche, les nanoparticules organiques présentent des caractéristiques différentes et devraient être traitées avec précaution. De même, les propriétés physiques des nanotubes, composés de carbone ou autre, indiquent que leur toxicité pourrait être proche de celle des fibres d'amiante. Cela dit, les études préliminaires suggèrent que les nanotubes ont tendance à se rassembler en grappe et se trouvent donc rarement sous forme isolée.

² Les pneumoconioses sont des maladies pulmonaires qui résultent de l'inhalation de particules, le plus souvent de types minérales, que l'on retrouve en milieu de travail, d'où le terme "maladie professionnelle".

III.2.2 Les études menées

Les risques pour la santé liés aux nanotechnologies ont été et sont le sujet de nombreuses études de part le monde. Les différentes études menées sur la toxicité des nanoparticules évaluent les effets néfastes pour la santé en fonction de la concentration en nanoparticules. Trois types de concentrations peuvent être prises en compte : en nombre, en masse ou en surface. Selon le type de concentration étudiée, les conclusions de ces études diffèrent. Les premières études réalisées sur les risques liés à l'inhalation des particules ultra-fines sont les études sur le tabac et les aérosols urbains.

↳ Osunsanya et coll. [8] ont cherché des liens éventuels entre les symptômes, le débit expiratoire maximal et les concentrations en masse de particules atmosphériques chez les personnes souffrant d'insuffisance respiratoire chronique. Alors que l'étude montre clairement l'incidence de l'augmentation de la concentration en particules de taille inférieure à 10 μm (les PM10) sur la diminution du débit expiratoire et l'augmentation des symptômes de dyspnée³, aucun élément ne permet d'attribuer un rôle aux particules de taille inférieure à 100 nm (les PM0,1). L'hypothèse d'un rôle des nanoparticules sur la présence de symptômes respiratoires n'a donc pas été vérifiée par l'étude.

↳ L'équipe de Ghio [9] a examiné chez 15 jeunes volontaires en bonne santé les liens entre une quarantaine de paramètres hématologiques et l'exposition à de fortes concentrations de particules de pollution environnementale. Les 15 volontaires ont été exposés à une concentration en masse moyenne de $120,5 \pm 14,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Des relations statistiques significatives ont été mises en évidence entre la concentration en masse des particules et :

- la diminution en nombre des globules blancs 24 heures après l'exposition,
- l'abaissement des concentrations de lactate déshydrogénase 24 heures après l'exposition,
- l'augmentation du taux de fibrinogène⁴ sanguin 24 après l'exposition.

Dans leur discussion, les auteurs soulignent que d'autres auteurs ont observé la diminution de globules blancs suite à une exposition importante à des particules environnementales. Par contre, d'autres publications avaient signalé des augmentations (liés à l'inflammation pulmonaire). De plus, les auteurs n'ont pas d'explications aux effets observés.

↳ Peters et coll. [10] ont étudié le rôle éventuel des particules fines et ultra-fines de pollution environnementale sur un groupe de 27 asthmatiques non fumeurs en relevant leur débit expiratoire de pointe et leurs symptômes respiratoires quotidiens. La majorité en nombre (73%) des particules étaient ultra-fines (diamètre inférieur à 100 nm, 1% de la masse totale), alors que la plus grosse partie de la masse (82%) provenait des particules de diamètre de 100 à 500nm (22% en nombre). Les particules de 0,5 à 10 μm représentaient donc 17% de la masse totale et 5% en nombre. Des corrélations ont été observées entre la diminution du volume expiratoire maximal et la pollution particulaire pour les particules fines et ultrafines. Par contre rien de tel n'a été observé pour les particules plus grosses. Les relations entre les concentrations en masse ou en nombre des particules et les fonctions pulmonaires mesurées par spirométrie ont été évaluées. Les concentrations journalières médianes en nombre étaient

³ La dyspnée représente une "difficulté de respirer", se traduisant par un mouvement ventilatoire pénible, conscient, et parfois volontaire. Il s'agit d'une sensation plus ou moins angoissante ou interviennent des perturbations physiologiques, et également des réactions psychologiques du sujet. La dyspnée représente un obstacle à la ventilation, elle témoigne d'une augmentation anormale du travail ventilatoire.

⁴ Le fibrinogène est une protéine produite par le foie qui joue un rôle majeur dans la coagulation sanguine : elle est transformée par la thrombine en fibrine, constituant principal du caillot. Le fibrinogène est souvent augmenté au cours des cancers, par suite d'une inflammation. Il est diminué si sa production est réduite par une insuffisance hépatique, s'il est consommé en excès au cours d'une coagulation intra-vasculaire, ou encore s'il est détruit par la fibrinolyse qui complique certains cancers produisant une enzyme appelée fibrinolyse ou plasmine. Cette diminution expose à des hémorragies.

de 14500 par cm^3 pour les particules nanométriques (10 à 100 nm), de 800 par cm^3 pour les particules agglomérées (0,1 à 1 μm). Les concentrations journalières médianes en masse étaient de 8,4 μg par m^3 pour les particules de 1 à 2,5 μm et de 13,5 μg par m^3 pour les particules de 2,5 à 10 μm . Outre la corrélation entre les concentrations en nanoparticules inhalées et la diminution du débit expiratoire, cette étude a surtout mis en avant l'intérêt de raisonner en nombre et en masse en terme de concentration.

↳ Daigle et coll. [11] ont étudié l'évolution de la fraction de dépôt pulmonaire de particules ultra-fines de carbone (formées par étincelles entre électrodes de graphite pur) en condition de respiration spontanée chez 12 sujets sains au repos (ventilation pulmonaire de environ 9 l/min.) et 7 sujets effectuant un effort modéré (ventilation pulmonaire de 38 l/min.). Les concentrations massiques d'exposition étaient de 10 à 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La fraction de dépôt en nombre augmentait en fonction inverse de la taille de la particule et passait de 0,66 au repos à 0,83 pendant l'effort. Le nombre total de particules déposées était plus de 4,5 fois plus élevé pendant l'exercice qu'au repos en raison tant de l'augmentation du volume respiratoire que de celle de la fraction déposée. De plus, les dépôts tendent à se faire dans des régions plus distales, ce qui accroît les possibilités d'effet local ou de translocation dans l'interstitium ou les vaisseaux capillaires.

↳ Oberdörster et Yu [12] ont montré que la surface des particules retenues par le poumon joue un rôle décisif. En comparant les taux de charge pulmonaire en fin d'exposition (en masse, en volume et en surface) au développement de tumeurs pulmonaires, les auteurs montrent que seul le paramètre surface permet de discerner une relation dose-réponse correcte. Une autre étude menée par Oberdörster et coll. sur des oxydes de titane et d'aluminium micrométriques et nanométriques montrent que les particules ultrafines (taille inférieure à 100 nm) pénètrent facilement et majoritairement l'interstitium pulmonaire : 24 heures après l'instillation de 500 μg de particules, 50% de particules en plus passent dans l'interstitium pour les nanoparticules par rapport aux particules micrométriques de même nature chimique. Le passage dans les ganglions lymphatiques est également beaucoup plus important dans le cas de l'instillation de particules ultra-fines. L'étude conclut par la plus grande toxicité pulmonaire des particules ultra-fines (TiO_2 de 21 nm et Al_2O_3 de 20 nm) à masse égale, par rapport aux autres particules (TiO_2 de 250 nm et Al_2O_3 de 500 nm). De plus, la demi-vie pulmonaire des particules ultra-fines de TiO_2 (21 nm) en période de non-exposition est d'environ 501 jours alors qu'elle est de 174 jours environ pour les particules fines (TiO_2 de 250 nm). Les particules ultra-fines provoquent une inflammation pulmonaire persistante par rapport aux fines ainsi que des effets plus marqués sur les cellules épithéliales. La charges des ganglions lymphatiques augmente plus rapidement dans le cas des particules ultra-fines, les foyers de fibrose sont plus marqués et la phagocytose est inhibée de façon durable. Cependant, toutes les particules ultra-fines ne pénètrent pas l'interstitium en quantités comparables. Une étude menée sur du noir de carbone et du TiO_2 nanométrique montre que la quantité de noir de carbone passant dans l'interstitium représente environ 4% dans la dose inhalée alors que pour le TiO_2 nanométrique elle est de 50%. Oberdörster et coll [13] ont également étudié la toxicité des particules ultra-fines de PTFE (polytétrafluoroéthylène) formées lors du chauffage du polymère à 486°C. Ces particules fraîchement formées sont extrêmement toxiques pour les rats par inhalation, sauf quand elles ont été obtenues sous atmosphère inerte (argon). Les gaz émis simultanément ne pas toxiques pour l'animal. Seule l'association des 2 phases après formation en présence d'air provoque une toxicité élevée, indiquant soit la présence de radicaux libres à la surface des particules, soit un mécanisme de transport de composés gazeux adsorbés. Ces particules subissent rapidement une translocation après dépôt dans le poumon. Les effets toxiques peuvent être prévenus en pré-exposant les animaux 5 minutes par jour pendant les 3 jours précédents.

Laisser les particules nouvellement formées vieillir pendant 3 à 4 minutes provoque leur agglomération en particules de taille supérieure à 100 nm et la disparition des phénomènes toxiques [14].

Cependant, dans un autre article [15], Oberdörster déclare d'après l'analyse d'études d'inhalation de particules ultra-fines, le passage dans l'interstitium correspond à la possibilité de désintégration de ces particules en unités plus petites, voire en particules isolées. Il s'interroge également sur le bien-fondé de la réalisation d'expositions à des niveaux aussi élevés que ceux qui ont été pratiqués dans les différentes études, soit jusqu'à 250 mg/m³. Selon lui, les relations exposition-réponse et dose-réponse montrent, pour différents effets toxiques, un seuil au-dessous duquel aucune atteinte n'est observée. Ce seuil marquerait la surcharge des mécanismes de défense tels que la phagocytose ou la production d'antioxydants. La durée d'exposition joue également un rôle très important. De plus, la transposition des résultats obtenus sur les souris, les hamsters et les rats à l'homme n'est pas possible puisque nous ne savons pas si l'organisme humain répond de la même manière à l'effet de surcharge pulmonaire [16].

↳ Trans et coll. [17] ont évalué la diminution de la clairance pulmonaire en fonction de la surface des particules phagocytées par les macrophages alvéolaires (pour du dioxyde de titane et du sulfate de baryum ultra-divisés). Ils ont observé qu'à partir d'une surface seuil de particules déposées aux environs de 250 cm², le nombre de neutrophiles et la quantité transférée aux ganglions lymphatiques augmentent linéairement avec la charge pulmonaire. Ce résultat est compatible avec les conclusions des travaux de Dick et coll. sur du noir de carbone. Dick et coll. concluent également que les particules ultra-fines peuvent provoquer des effets indésirables via le stress oxydant, ce qui pourrait avoir des conséquences pour les individus déjà soumis à ce type de stress, tels ceux souffrant de bronchite chronique obstructive ou d'asthme.

↳ Colvin et coll. [18] évaluent actuellement les effets biologiques imprévus des nanomatériaux. Cette étude a déjà mis en avant les difficultés d'étude liées à la grande diversité des nanomatériaux fabriqués. Selon eux, il est encore trop tôt pour affirmer ou infirmer que les nanoparticules sont dangereuses pour la santé et l'environnement. La réponse se situe probablement entre les deux positions. Cependant, ces travaux montrent que, sous certaines conditions, les nanoparticules peuvent pénétrer l'intérieur des cellules : les nanoparticules de moins de 50 nm ont tendance à infiltrer les cellules. La question est alors de savoir où se dirigent ces nanoparticules et comment elles sont distribuées dans le corps. Apparemment, les particules de taille plus réduite circulent dans le corps de façon plus prolongée et peuvent dans certains cas franchir la barrière hémato-méningée. Elles peuvent aussi certainement sortir des vaisseaux sanguins et se retrouver dans les fluides intercellulaires. Les nanoparticules peuvent donc se rendre jusqu'aux parties du corps qu'aucune matière inorganique n'avait réussi à atteindre.

↳ La possibilité de traverser la barrière hémato-méningée est une voie de développement de nouveaux médicaments [18]. La barrière hémato-méningée est constituée de couches de cellules endothéliales dans les vaisseaux sanguins du cerveau, ce qui sert de bouclier contre les toxines dans la circulation sanguine. Les cellules endothéliales tapissent la totalité des vaisseaux sanguins. Elles influencent le flot sanguin et le développement de nouveaux vaisseaux. La plupart des médicaments utilisés à ce jour ne peuvent dépasser cette barrière. Or il est impératif de la traverser pour traiter les maladies dégénératives du cerveau telles que celles de Parkinson ou d'Alzheimer. Les nanoparticules pourraient permettre de tels traitements. L'équipe du prof. Allen travaille sur de telles thérapeutiques : elle a montré que les nanoparticules traversaient la barrière hémato-méningée sans causer de dommages ou affecter l'alimentation normale du cerveau.

↳ Chiu-Wing Lam et coll. [19] ont montré sur des souris de laboratoire qu'une exposition de 7 à 90 jours à des nanotubes de carbones monoparois provoquent des lésions pulmonaires aiguës. En fait, des nodules appelés « granulomas », résultats de l'activité de l'organisme pour isoler les nanotubes de carbone des tissus environnants apparaissent. Si les nanotubes de carbone atteignent les poumons, ils sont plus toxiques que le noir de carbone et le quartz. Cependant, une étude menée par Warheit et coll. contredit ce résultat : les nanotubes de carbones auraient tendance à s'agglomérer en nanocordes les rendant non-respirables.

↳ Une étude [18], menée par le Dr Eva Oberdörster, a porté sur la toxicité des fullerènes : des poissons ont été placés dans de l'eau contenant des fullerènes en concentration 500 ppb, soit une concentration comparable à celle des polluants couramment trouvés dans l'eau des ports. Au bout de 48h, les poissons présentent de sérieux dommages des tissus cérébraux sous forme de peroxydation lipidique. La peroxydation lipidique est responsable de la destruction de membranes cellulaires, destruction liée, chez l'homme, aux maladies telles que celle d'Alzheimer. De plus, des marqueurs chimiques d'inflammations ont également été retrouvés dans le foie des poissons, ce qui suggèrent une réponse globale de l'organisme à l'exposition aux fullerènes.

↳ D'après le toxico-pathologiste Vyvyan Howard [20], les particules d'un diamètre inférieur au micron sont capables de traverser la peau (le stratum corneum) et de rejoindre le système lymphatique. Des études in vitro ont montré que des particules ultra-fines (en dessous de 100 nm) génèrent des radicaux libres qui accélèrent le vieillissement cellulaire. En dessous de 30 nm, ce qui est le cas des nanoparticules d'oxyde de titane placées dans les crèmes solaires, ces particules peuvent traverser la barrière hémato-encéphalique et pénétrer le cerveau. Par contre, les effets de leur accumulation dans le cerveau ou tout autre partie de l'organisme ne sont pas connus.

↳ La littérature fait état d'autres points liés à la toxicité des particules ultra-fines. L'exposition à de fortes doses de particules non génotoxiques pourrait entraîner une réponse pulmonaire de type génotoxique. Le lien entre la surface totale des particules et l'incidence des tumeurs pulmonaires serait de fait non linéaire et en faveur d'un seuil potentiel pour l'apparition de ces tumeurs. La cristallinité, selon certains auteurs, serait un paramètre plus important que la taille, la surface spécifique ou le nombre de particules.

Bien d'autres études pourraient être citées : nous nous arrêtons là car elles finissent par se recouper ou se contredire plus que d'apporter davantage d'éléments de compréhension.

III.3. Risques pour l'environnement

Les nanomatériaux et les technologies qui leur sont associées, suscitent des applications environnementales directes. Les avancées dans le domaine des nanosciences devraient permettre d'élaborer des moyens pour réduire les déchets, de remédier à la pollution industrielle, de produire de l'eau potable ou encore, d'améliorer l'efficacité en matière de production d'énergie. Cependant, l'émission dans les écosystèmes de nouveaux et parfois dangereux composants, l'introduction non-controlée de grandes quantités de matériaux nanométriques dans la nature pourraient avoir des conséquences imprévues, néfastes pour l'environnement.

Les risques de dissémination de nanoparticules dans l'environnement sont à prendre en compte. Les sources de dissémination peuvent être :

- les industries de fabrication,
- les industries utilisatrices,

- les objets dans lesquels des nanoparticules ont été introduites, en fin de vie.

La littérature ne fait état que de très peu d'études encore sur cette dissémination et ses conséquences pour l'environnement. Les nouveaux programmes de recherche sur les risques liés aux nanomatériaux devront considérer cet aspect des nanomatériaux également.

III.4. Conclusion

Stress oxydant, pénétration de l'interstitium, inflammation pulmonaire, translocation... les différentes études menées sur le sujet montrent que les nanomatériaux, de part leur plus grande surface spécifique, sont plus agressifs pour l'organisme (même si de nombreuses contradictions apparaissent).

D'un point de vue toxicologique, les effets du contact des nanomatériaux avec les poumons et avec l'épithélium intestinal sont très similaires :

- Dans l'intestin, un grand nombre de composés complexes (enzymes, aliments ingérés, bactéries de la flore intestinale) peuvent interagir avec des nanomatériaux ingérés également. Aucune interaction spécifique ne permet de réduire la toxicité des matériaux ingérés. Des études *in vitro* ont montré que les particules sont moins cytotoxiques lorsqu'elles sont en présence de mélanges fortement protéinés en concentration inférieure ou égale à celle des protéines. Dans les poumons, les antioxydants présent dans le mucus peuvent être neutralisés par la présence d'un grand nombre de composés oxydants inhalés.

- Le passage à travers les parois intestinales est relativement rapide : la dégradation et le renouvellement continu de l'épithélium réduit de manière importante la demi-vie des nanomatériaux. La présence de particules solides dans le lumen de l'intestin ne provoque pas automatiquement une réponse inflammatoire.

- Les particules de diamètre compris entre 10 et 5 μ m n'entrent pas dans les alvéoles des poumons et sont éliminées par le mucus des poumons (pour les personnes en bonne santé). Les particules de taille inférieure à 5 μ m (et par conséquent les nanomatériaux) sont déposées dans les alvéoles par mouvement brownien. Les particules qui ne peuvent être dissoutes sont alors soit phagocytées par les macrophages, soit transportées de l'épithélium vers l'interstitium. Les macrophages n'éliminent pas les particules de taille supérieure à 70nm et peuvent être complètement rendus inefficace par la présence d'un nombre trop important de particules. Les particules de tailles inférieures passent donc dans l'organisme. Une inflammation persistante peut alors apparaître.

Une autre voie d'accès dans l'organisme est le passage transcutané. Là encore ce sont les particules ultra-fines qui peuvent traverser la peau et se retrouver dans le système lymphatique. En-dessous de 65 à 200nm, les particules ultra-fines peuvent passer à travers les membranes cellulaires.

Toutes les études montrent donc qu'il existe un risque de toxicité de part la possibilité qu'ont les nanoparticules de pénétrer l'organisme via les poumons, la peau et l'intestin. Par contre, aucune ne permet de conclure quant à la toxicité avérée des nanoparticules : les nanoparticules peuvent pénétrer dans l'organisme mais on ne connaît pas bien encore leur devenir à l'intérieur du corps humain.

En ce qui concerne l'environnement, les données sont plus floues : ce sont davantage des réflexions que des conclusions qui sont actuellement disponibles.

IV. EVALUATION DES RISQUES LIÉS A L'UTILISATION DE NANOMATERIAUX EN PYROTECHNIE

IV.1. Procédés utilisés en pyrotechnie pour la mise en œuvre de nanoparticules

La majeure partie des nanomatériaux utilisés en pyrotechnie est achetée et non fabriqués sur place. Les possibles risques liés à l'utilisation des nanomatériaux sont donc associés aux procédés de mise en œuvre et d'intégration de ces nanomatériaux dans les composés pyrotechniques.

La Figure 5 montre de manière schématique le suivi de l'utilisation des nanomatériaux au cours des trois principaux procédés de mise en œuvre utilisés en pyrotechnie : la compression, l'extrusion et la coulée. Ce schéma permet de mettre en avant les postes les plus susceptibles d'être source de dissémination de nanoparticules ou « postes à risques ». Les variations de type et donc d'intensités de risques de dispersion sont symbolisées par des numéros de postes de couleurs différentes :

- postes bleus : le risque majeur de ces postes est de percer les emballages de nanomatériaux au cours de la réception de nanomatériaux et de leur stockage, ou de casser les produits fabriqués à base de nanomatériaux.
- postes verts : les nanomatériaux ne sont plus purs mais mélangés à d'autres composés lorsqu'ils sont manipulés au cours de ces postes. De part le fort potentiel d'agglomération des nanomatériaux, le risque de dissémination est présent mais les quantités dispersées sont moindres par rapport à la manipulation de nanomatériaux purs.
- postes rouges : les postes rouges sont les postes où les nanomatériaux sont manipulés purs, non mélangés à d'autres composés. De part leur taille, ils ont alors tendance à former des aérosols et à voler. Le risque de dispersion est très important. Un autre poste peut poser problème : il s'agit de la destruction des produits fabriqués à partir de nanomatériaux. La question est de taille puisque la dispersion dans l'environnement de produits dont les effets ne sont pas encore bien connus est inconcevable.

Quatre types d'actions préventives peuvent être proposés. La première consiste à modifier les procédés actuellement utilisés afin d'éviter la dispersion. Les procédés en continu présentent un risque de dissémination moins important que les procédés en batch. De même, l'intégration en amont des nanomatériaux dans différentes matrices limiterait les émissions potentielles de particules au poste de travail. Le second type d'actions préventives s'intègre dans un processus d'automatisation et d'isolement du poste de travail. En isolant le poste dans une cellule de travail close et en réalisant la manipulation de l'extérieur via l'instrumentation des opérations, la dispersion peut être minimisée, localisée dans la cellule. Cette solution ne résout que partiellement le problème puisque la même problématique de dissémination apparaît pour le nettoyage de la cellule. De plus la concentration de nanoparticules dans une pièce « hermétique » peut entraîner la création d'une atmosphère explosive. La troisième méthode envisageable est (avec la quatrième) la plus simple à mettre en œuvre. Il s'agit de ventiler la pièce par un courant d'air emportant les particules en suspension vers un système de filtration. Le concept est simple mais l'optimisation délicate puisqu'il faut s'assurer de l'efficacité du système de filtration à capturer toutes des nanoparticules et régler finement le flux de ventilation. Le quatrième type de prévention est d'équiper les personnels au poste de moyens de protection individuel efficaces et performants.

La complémentarité de ces actions peut permettre de limiter la dissémination mais pas de l'enrayer puisque à un moment du process les nanomatériaux seront purs. L'ultime solution est la synthèse des nanomatériaux au cours du process. Cependant, même alors, la contamination extérieure peut se produire au cours des opérations de nettoyage.

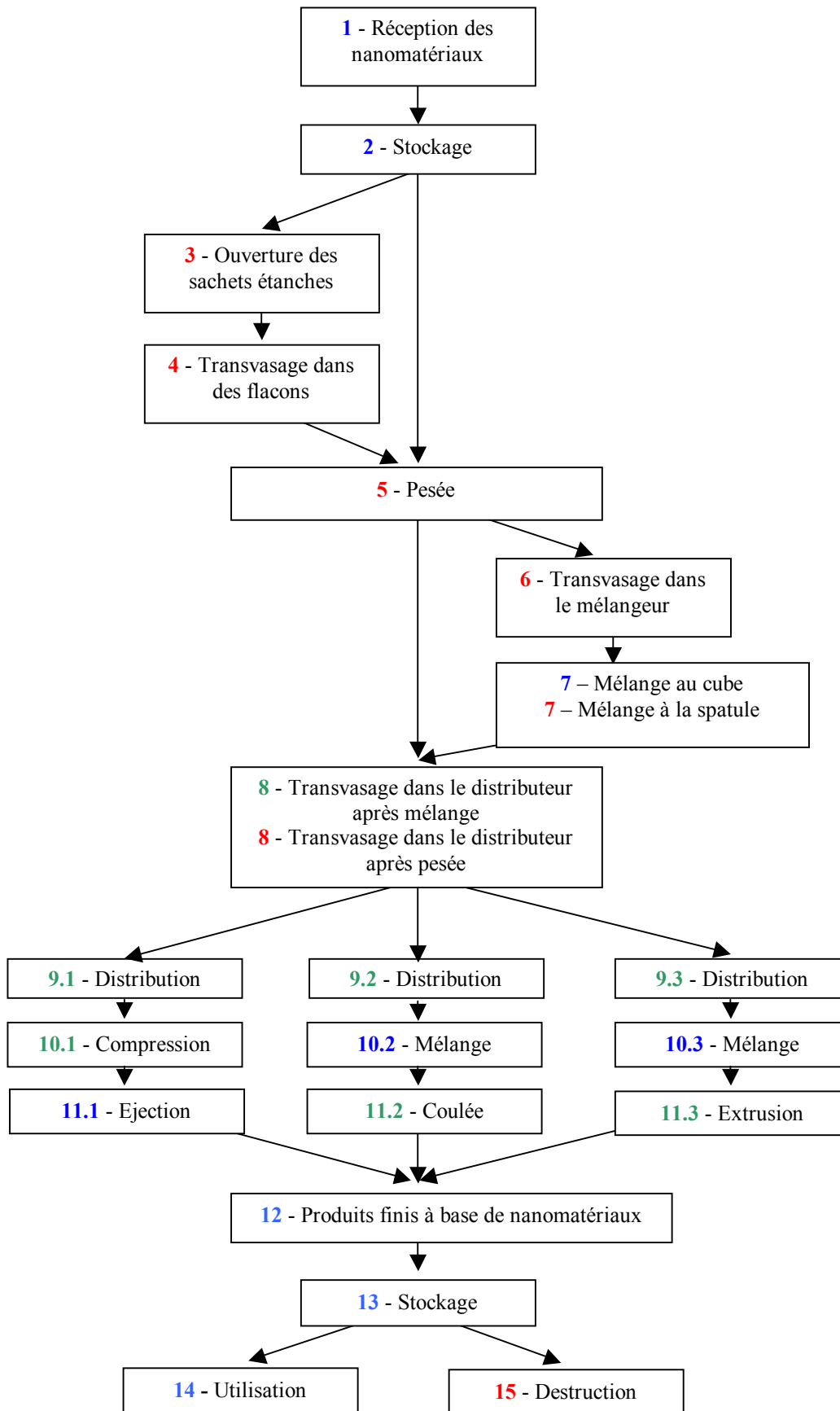


Figure 5 : suivi de l'utilisation des nanomatériaux dans les trois principaux modes de mise en œuvre utilisés en pyrotechnie (coulée, compression, extrusion)

Les opérations de pesée, de versement, de mélange, de distribution, de stockage... effectuées en pyrotechnie sont semblables à celles réalisées dans les autres domaines industriels où des opérations de mise en œuvre de matériaux pulvérulents ont lieu. Les résultats des mesures effectuées sur les installations du département PYRO de Giat industries peuvent donc être repris pour d'autres domaines d'activités.

IV.2. Risques toxicologiques

Tous les postes « rouges », c'est-à-dire les postes où le pyrotechnicien est le plus exposé, sont des postes au cours desquels il y a versement ou pesée de nanomatériaux (postes 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8 ; le poste 15 est à part). Pour évaluer les taux d'exposition auxquels les opérateurs sont exposés, nous avons réalisé des prélèvements individuels au cours de la manipulation d'aluminium nanométrique.

IV.2.1 prélèvement

Les prélèvements ont été réalisés conformément aux normes NF X 43-257 relative au prélèvement individuel de la fraction inspirable de la pollution particulaire (mesure de la qualité de l'air des lieux de travail) et NF X 43-259 relative au prélèvement individuel de la fraction alvéolaire par cyclone [21]. Le dispositif utilisé est constitué d'un système de pompage sur lequel est fixé un récupérateur de particules, munis pour l'étude de filtre de cellulose dont les pores sont de 25 nm.



Figure 6 : système de pompage utilisé

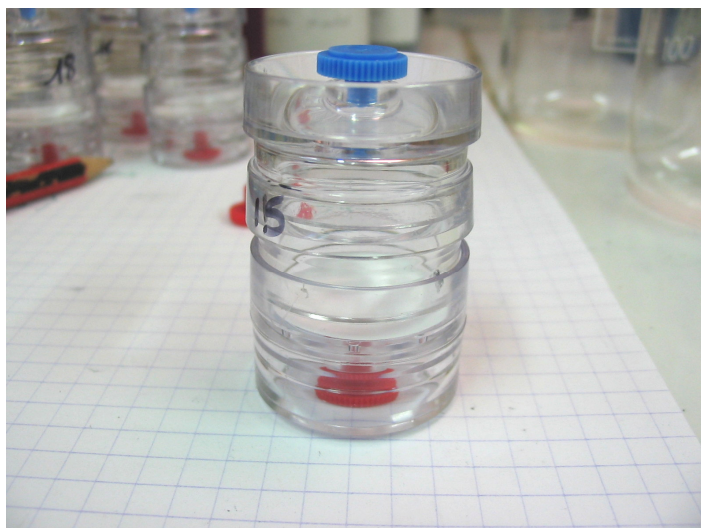


Figure 7 : système de récupération des particules (porte-filtre appelé cyclone)

Les prélèvements ont lieu au cours d'une opération de coulée de compositions explosives à base d'aluminium nanométrique. Les mesures sont réalisées au poste de pesée ainsi qu'à celui de versement de l'aluminium nanométrique dans le système de distribution. Le débit d'aspiration est de 1 l/min. Ce débit représente la respiration d'un adulte au travail.

IV.2.2 taux de particules relevés

Les matériaux ciblés sont deux aluminium pulvérulents présentant des tailles de particules différents. L'aluminium Alex (Argonide) est un aluminium nanométrique dont les particules ont un diamètre compris entre 180 et 200nm. L'aluminium RE0215 (Ecka) est un aluminium micrométrique dont les particules ont un diamètre d'environ 31 μm . Le volume de la pièce est de 30m³.

Tableau 3 : valeurs moyennes des taux de particules mesurés

description de l'exposition	taux moyen de particules retenues (mg/min)	taux moyen de particules retenues (mg/m ³)
versement Al alex à 5 cm de l'opération	0,768	0,026
versement Al alex à 30 cm de l'opération	0,524	0,017
versement Al RE0215 à 5 cm de l'opération	0,651	0,022
versement Al RE0215 à 30 cm de l'opération	0,360	0,012
pesée Al alex	0,323	0,011
pesée Al RE0215	0,296	0,010

Les résultats complets figurent en annexe

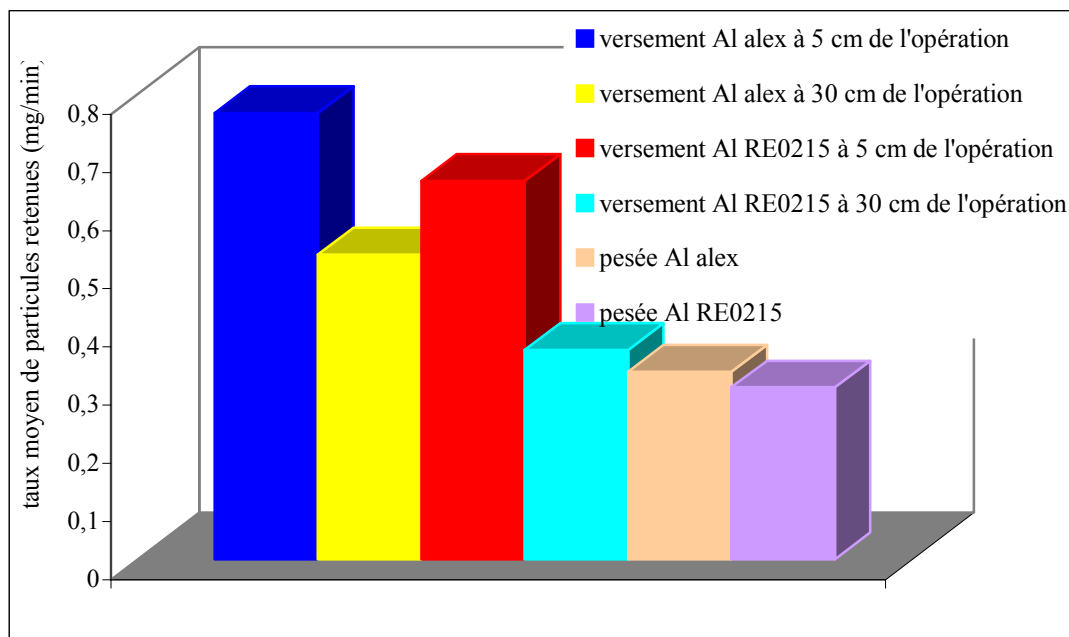


Figure 8 : comparaison des taux de particules mesurés

Le versement d'aluminium nanométrique, à conditions de mesures identiques, est le poste le plus dangereux en terme de formation d'aérosols et de dispersion de particules. Par contre, le taux de particules relevées au cours du versement d'Aluminium micrométrique à une distance de 5 cm des voies respiratoires est plus important que celui observé au cours du versement d'aluminium nanométrique à 30 cm des voies respiratoires. Il vaut mieux pour l'opérateur manipuler de l'aluminium nanométrique à distance respectable des voies respiratoires plutôt que de l'aluminium micrométrique à faible distance du nez ou de la bouche. En ce qui concerne la pesée, la variation des taux de particules retenues est très faible et l'utilisation d'aluminium nanométrique ne présente pas plus de risque que celle d'aluminium micrométrique.

D'après la fiche INRS ND 2098-174-99 sur les valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France, la valeur maximale d'exposition à de l'aluminium pulvérulent est de 5 mg/m^3 et à des fumées d'aluminium (soudage) est de 2 mg/m^3 . Le plus fort taux mesuré est de $0,026 \text{ mg/m}^3$ donc les manipulations réalisées restent dans le cadre de la réglementation en vigueur. Par contre, ces valeurs limites ont été fixées pour des matériaux micrométriques. Il n'existe pas de normes pour les nanomatériaux.

IV.3. Risques d'explosion

Les explosions de poussières peuvent être très dévastatrices. Preuve en est les nombreux accidents arrivés par le passé :

- le bilan de l'explosion d'un silo de stockage à Metz le 18 octobre 1982 est de 12 morts et d'un blessé grave.
- le 20 août 1997, dans le silo portuaire de Blaye, une explosion a entraîné la mort de 11 personnes. Des débris volumineux ont été projetés jusqu'à une distance de 100m.

Les nuages de poussières responsables des explosions peuvent être créés :

- lors de traitements de matières (ponçage, broyage), de leur transport (pneumatique en particulier), de manutention (vidanges ou remplissages de silos, pelletage, vibration de tamis).
- les brouillards de liquides inflammables se forment généralement par la condensation de vapeurs en fines gouttelettes ou lors de pulvérisations.

Les nuages se forment d'autant plus facilement et sont d'autant plus stables que les poussières qui les constituent sont plus fines. Cependant, la probabilité d'une explosion devient très faible pour des dimensions supérieures à 200 µm. Il n'existe donc pas réellement de raison de penser que l'utilisation de nanomatériaux peut entraîner un risque accru d'explosion. Cependant, la forte aptitude des nanoparticules à s'agglomérer est un élément à prendre en compte puisque, par agrégation, la taille des agglomérats peut devenir micrométrique. De plus, la concentration de nanoparticules en suspension dans l'air est susceptible d'être plus ou moins supérieure à celle de « micro-particules ».

L'INERIS dispose de l'appareillage nécessaire aux mesures d'explosivité. De telles mesures pourront donc être réalisées pour évaluer les risques d'explosivité associés à l'utilisation de nanomatériaux pulvérulents.

IV.4. Risques pyrotechniques

Les risques pyrotechniques engendrés par l'utilisation de nanomatériaux sont liés aux évolutions de sensibilité des compositions explosives ou pyrotechniques dans lesquelles les nanomatériaux sont intégrés. Cependant, la taille n'est pas le seul facteur entrant en jeu dans la détermination de la sensibilité d'une composition : ainsi, le process de mise en œuvre entre-t-il également en jeu.

D'après les essais de sensibilité réalisés à Giat industries, il semble que l'introduction de nanomatériaux augmente la sensibilité à la friction des compositions pyrotechniques (Tableau 4). L'évolution de la sensibilité à l'impact en fonction du taux de nanomatériaux n'est pas observable dans les essais réalisés.

Tableau 4 : essais de sensibilité réalisés à Giat industries sur des compositions pyrotechniques

composition	CSI	CSF	ISE
Composition 1 tout micro	0% à 50J	3,3% à 353N	
Composition 1 micro/nano	0% à 50J	7% à 353N	
Composition 1 tout nano	0% à 50J	22,6N	6 mJ
Composition 2 tout micro	12% à 50J	288,5N	
Composition 2 25% de nano	0% à 50J	20,6N	
Composition 2 36% nano	10% à 50J	23N	
Composition 3 micro	0% à 50J	0% à 353N	
Composition 3 nano	5J	70% à 353N	3,9J
Composition 4 40% nano	0% à 50J	0% à 353N	
Composition 4 27% nano	0% à 50J	7% à 353N	
Composition 5 micro	0% à 50J	0% à 353N	
Composition 5 nano	4,7J	3% à 353N	
Composition 6 micro	4,4J	97% à 353N	
Composition 6 nano	8J	100% à 158N	6,1J

Tableau 5 : essais de sensibilité sur des compositions explosives (Giat et littérature)

composition	CSI	CSF	ISE
Composition A tout micro	40,4J		216 mJ
Composition A 10% nano 180nm	39,5J	216,4N	80 mJ
Composition A 10% nano 250nm	39,8J	225,2N	142 mJ
100% BTNNA	2,5 J	117,7N	
90% BTNNA / 10% Al alex	5 J	41,2N	
90% BTNNA / 10% Al μ	10 J	78,5N	
80% BTNNA / 20% Al alex	15 J	41,2N	
100% HMX	20 J	235,4N	
90% HMX / 10% Al alex	22,5 J	353,2N	
90% HMX / 10% Al μ	12,2 J	247,2N	
80% HMX / 20% Al alex	17,5 J	284,5N	
ETPE	15 J	> 360 N	
ETPE + 20% Al alex	15 J	> 360 N	
ETPE + 30% Al alex	25 J	> 360 N	
ETPE + 40% Al alex	40 J	> 360 N	
Al 20-50nm		> 360 N	25 mJ
Al alex 180nm		-	> 156 mJ
Al 90nm		-	6 mJ
ADN		> 360 N	> 156 mJ
75% ADN / 25% Al 20-50 nm		> 360 N	25 mJ
75% ADN / 25% Al 90 nm		40 N	6 mJ
75% ADN / 25% Al 180 nm		60 N	> 156 mJ
75% ADN / 25% Al 12 μ m		360 N	> 156 mJ
PBXI -1 (10% Al 12 μ m)	25 J	240 N	
PBXI -2 (10% Al 100-200nm)	25 J	360 N	
PBXE -1 (10% Al 12 μ m)	15 J	160 N	
PBXE -2 (10% Al 100-200nm)	10 J	80 N	
Als 90 nm			6 mJ
Al alex 180nm			> 156 mJ
TNT			> 156 mJ
70% TNT / 30% Als			> 156 mJ
70% TNT / 30% Al alex			> 156 mJ
RDX			> 156 mJ
80% RDX / 20% Als			25 mJ
80% RDX / 20% Al alex			> 156 mJ
AP			> 156 mJ
80% AP / 20% Als			6 mJ
80% AP / 20% Al alex			-

Source des résultats

essai Giat

High explosives containing ultrafine aluminium alex, Braun et Ritter, PEP, 26, 2001

Polymers nanocomposites : ETPE/ Al Alex, DIAZ, Brousseau, Ampleman, Prud'homme, IPS 2002

Hazard characterization of aluminium nanopowder compositions, Jones, PEP, 28, 2003

Nanometric aluminium in explosives, Brousseau et Anderson, PEP, 27, 2002

Characterization of aluminium nanopowder compositions, Kwok, Fouchard, Turcotte, Lightfoot, Bowes, Jones, PEP, 27, 2002

Dans les compositions A testées au Giat, plus le nanomatériau ajouté est fin, plus la sensibilité à l'électricité statique de la composition est grande. Ce résultat est contredit par les essais réalisés par Jones sur des mélanges 75% ADN/25% aluminium.

De même, il n'est pas possible de corrélérer la sensibilité à la friction avec le taux de nanomatériau ou la taille du nanomatériau dans les compositions explosives.

IV.5. Conclusion

Les mesures de taux de particules respirables montrent que les taux d'aluminium nanométrique respirable ne sont pas beaucoup plus élevés que ceux d'aluminium micrométrique. Par contre le devenir des nanomatériaux dans l'organisme est bien différent de celui des particules micrométriques. Il n'est donc pas certain du tout qu'un même taux de particules nanométriques et micrométriques inhalées est les mêmes effets. Si nous disposons de valeurs limites d'exposition pour les particules micrométriques, nous n'en avons pas encore pour les particules nanométriques. Il est donc difficile de conclure, à ce stade de nos connaissances, à la toxicité avérée ou non des nanoparticules.

Au niveau des risques pyrotechniques, l'intégration de nanomatériaux dans des compositions pyrotechniques classiques accroît leur sensibilité à la friction. Par contre, le processus d'intégration joue un rôle important dans cette variation de sensibilité puisque pour un même taux de nanoparticules ajoutées, la variation de sensibilité peut être diminuée si la mise en œuvre se fait par voie humide et non en voie sèche. En ce qui concerne les compositions explosives, le nombre de données disponibles ne permet pas de conclure quant à une augmentation ou une diminution de la sensibilité (à la friction, à l'impact ou à l'électricité statique).

V. METHODES DE PREVENTION ET DE PROTECTION POUR LIMITER LES RISQUES

Deux voies de prévention et de protection peuvent être adoptées :

- la première consiste à éviter la mise à l'air libre des nanoparticules pour limiter leur dissémination. Il s'agit alors de modifier les procédés de mise en œuvre actuels pour développer des procédés dits intégrés,
- la seconde consiste à équiper les opérateurs en éléments de protection individuelle efficace. Pour cela, il est nécessaire de tester les équipements pour vérifier leur performance quant à la filtration de nanoparticules.

Dans cette étude, nous avons testé différents masques de protection du commerce face à des aérosols constitués de nanoparticules.

Les guides de choix des masques des fournisseurs orientent le choix par rapport à la concentration d'exposition (X fois la valeur limite). Le soucis dans le cas de l'exposition à des nanoparticules, c'est que les valeurs limites ne sont pas connues : il est donc difficile de choisir le type de masque le mieux approprié.

Les masques anti-poussières sont des masques prévus pour filtrer des aérosols (poussières, fumées, brouillards). Ce sont des masques anti-poussières que nous avons testés. Parmi les masques anti-poussières, il existe les masques classiques et les masques à soupape. Nous avons testé les deux types de masques. Les masques testés sont présentés ci-dessous.



masque anti-poussière 8710 classe 1 FFP1

Masque anti-poussière 8710 classe 1 FFP1 :

- ce masque est un masque anti-poussière, sans soupape, qui convient particulièrement pour les poussières de coton, de kaolin et de graphite.
- classe de protection FFP1 (selon la norme NF EN 149-2001)
- concentration maximale : 4 VME



masque anti-poussière à soupape 8812 classe 1 FFP1

Masque anti-poussière à soupape 8812 classe 1 FFP1 :

- ce masque est un masque anti-poussière à joint facial et soupape d'expiration, utilisable dans les industries agroalimentaire, pharmaceutique, de maintenance, laboratoires. Il convient pour les poussières fibrogènes non toxiques de 0,2 à 5 µm.
- classe de protection FFP1
- concentration maximale : 4 VME



masque anti-poussière, brouillard et fumée métallique 8825 classe 2 FFP2SL

Masque anti-poussière, brouillard et fumée métallique 8825 classe 2 FFP2SL :

- ce masque est un masque filtrant les poussières, les brouillards et les fumées. Il dispose d'un joint facial et d'une soupape d'expiration.
- classe de protection FFP2SL
- concentration maximale : 10 VME

Les essais ont été réalisés avec le même dispositif que pour la mesure des taux de particules individuelles. La seule différence est que le cyclone se trouve derrière le masque au

cours de la mesure, le masque étant installé sur un ballon gonflable représentatif de la tête de l'opérateur.

L'efficacité du masque est déterminée en comparant les taux de particules inhalées, pour une même exposition, sans et avec le masque. Les résultats obtenus sont les suivants :

Tableau 6 : tests des masques respiratoires

description de l'exposition	taux moyen de particules retenues (mg/min) sans masque	taux moyen de particules retenues (mg/min) avec le masque 8710	taux moyen de particules retenues (mg/min) avec le masque 8812	taux moyen de particules retenues (mg/min) avec le masque 8825
versement Al alex à 5 cm de l'opération	0,768	0,731	0,271	0,024
versement Al alex à 30 cm de l'opération	0,524	0,476	0,139	non détecté
pesée Al alex	0,323	0,288	0,092	non détecté

La diminution de la quantité de particules nanométriques inhalées varie selon les masques de 8 à 99%. Les masques 8710 sont peu efficaces : la diminution observée en utilisant ces masques est seulement de 8%. Le problème provient pour une bonne part de la non étanchéité du contact masque/peau. Un amas de nanoparticules est retrouvé sur le ballon, sous le masque, collées par effet électrostatique. Les masques 8812 et 8825 sont plus efficaces. Dans le cas des masques 8825, la variation de masse du cyclone avant et après essai n'a pas pu être mesuré avec les balances dont nous disposons (précision à 0,0001g près). Ces masques permettent de protéger les opérateurs convenablement. Pour comprendre l'efficacité d'un masque, il faut être conscient du fait que les nanoparticules ont une très forte tendance à s'agglomérer. Dans le cas de l'aluminium nanométrique, ce ne sont pas des particules individuelles de moins de 100 nm qui forment l'aérosol mais des agglomérats de quelques centaines de nanomètres.

La mise en place d'une protection individuelle efficace est un premier pas vers la sécurisation des opérations de mise en œuvre de nanomatériaux. La seconde étape est de développer des procédés intégrés pour limiter la dissémination de nanoparticules sur les lieux de travail et dans l'environnement.

VI. CONCLUSION

Le but de cette étude de 4 mois a été d'ouvrir des voies de réflexions quant à la manipulation de nanomatériaux. Même si les potentialités offertes par l'utilisation de nanomatériaux semblent énormes et exceptionnelles, il serait complètement inconscient de ne pas se pencher sur les effets de cette utilisation, tant au niveau humain, social, qu'environnemental.

Dans un premier temps, l'étude bibliographique a mis en avant un nombre important et croissant d'étude toxicologique sur les nanomatériaux. Les résultats de ces études ne sont pas clairs : beaucoup de chercheurs se contredisent et certaines conditions d'expériences peuvent être critiquées (la mortalité observée à la suite de certaines expériences sur des rats n'était pas due à la toxicité des nanomatériaux inhalés par les rongeurs mais aux concentrations en particules auxquelles ils étaient soumis : ils sont morts d'asphyxie). Cependant, il en ressort quelques grandes lignes d'inquiétudes : la possibilité qu'ont les nanoparticules à passer à

travers les membranes de l'organisme est la première inquiétude puisque le devenir et le comportement des nanoparticules dans le corps n'est pas connu. Ces études ne doivent pas nous faire rejeter les nanomatériaux mais nous faire réaliser l'impact qu'ils peuvent avoir sur l'homme et son environnement pour nous inciter à mettre en place un développement raisonné et maîtrisé de cette nouvelle technologie.

Les mesures de taux de particules réalisées notamment sur des particules d'aluminium nanométriques et micrométriques montrent des résultats comparables pour les deux formes. Cependant, nous ne disposons de valeurs limites d'exposition que dans le cas de particules micrométriques. Hormis leur valeur indicative, ces mesures ne permettent pas d'affirmer ou d'infirmer un risque particulier à l'utilisation de nanomatériaux.

Il est possible de protéger les opérateurs par l'utilisation d'équipements de protection individuelle adaptés. Les tests réalisés sur trois types de masques respiratoires mettent en avant les faiblesses et avantages de chacun. Les masques 3M 8825 permettent de protéger convenablement le manipulateur des aérosols de nanoparticules.

Cette étude ouvre la voie à d'autres travaux, plus poussés. En premier lieu, il serait très intéressant de connaître les concentrations limites avant explosivité des aérosols de nanoparticules. L'INRS dispose d'un dispositif de mesures d'explosivité. Dans un second point, l'étude de la modification des procédés de mise en œuvre utilisés en vue de la limitation de la dissémination de nanoparticules est à réaliser.

Les nanomatériaux touchent presque tous les secteurs d'activité. Il est donc opportun que différentes équipes de différents types d'industries travaillent ensemble. De tels regroupements existent déjà et d'autres sont en train de se former : Nanosafe 1, Nano2fife, ... Des résultats précis et des normes verront sûrement le jour prochainement.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] « Les particules ultrafines : qui sont-elles, où sont-elles et que font-elles », D. Oberson-Geneste, Poussières minérales et santé, INERIS, 6, janvier 2003
- [2] « Les nanotechnologies suscitent déjà des inquiétudes », H. Morin, Le Monde, 29/04/04
- [3] « Physique des aérosols », A. Renoux, D. Boulard, Techniques de l'ingénieur, AF 3613, 2003
- [4] « Aerosol and particulate matter », <http://www.mfg.mtv.edu/cyberman/environment/air/pmintro.html>
- [5] Cours de génie des procédés : agressions chimiques et aérosols, IUP de chimie appliquée, Orléans, 1998
- [6] « Caractérisation de l'exposition aux aérosols ultra-fins », O. Witschger, journée ECRIN Nanomatériaux et industries : une démarche intégrée pour la maîtrise des risques, 9/11/04
- [7] « Effets des nanomatériaux sur la santé », J. Boczkowski, journée ECRIN Nanomatériaux et industries : une démarche intégrée pour la maîtrise des risques, 9/11/04
- [8] « Acute respiratory effects of particles : mass or number ? », T. Osunsanya, G. Prescott, A. Seaton, Occup. Environ. Med., 58 (3), 2001, 154-159
- [9] « Exposure to concentrated ambient air particles alters hematologic indices in humans », A.J. Ghio, A. Hall, M.A. Bassett, W.E. Cascio, R.B. Devlin, Inhal. Toxicol., 15 (14), 2003, 1465-1478
- [10] « Respiratory effects are associated with the number of ultra-fine particles », A. Peters, H.E. Wichmann, T. Tuch, J. Heinrich, J. Heyder, Am. Jour. Respir. Crit. Care Med., 155 (4), 1997, 1376-1383
- [11] « Ultrafine particle deposition in humans during rest and exercise », C.C. Daigle, D.C. Chapula, F.R. Gibb, P.E. Morrow, G. Oberdorster, M.J. Utell, M.W. Frampton, Inhal. Toxicol., 15 (6), 2003, 539-552
- [12] « Significance of particle parameters in the evaluation of exposure-dose-response relationships of inhaled particles », G. Oberdorster, Inhal. Toxicol., 8 suppl., 1996, 73-89
- [13] « Pulmonary effects of inhaled ultrafine particles », G. Oberdorster, Int. Arch. Occup. Environ. Health, 74 (1), 2001, 1-8
- [14] « Increased pulmonary toxicity of ultrafine particles, II, Lung lavage studies », G. Oberdorster, J. Ferin, G. Finkelstein, P. Wade, N. Corson, J. Aerosol Sci., 21 (3), 1990, 384-387
- [15] « Role of the alveolar macrophage in lung injury : studies with ultrafine particles », G. Oberdorster, J. Ferin, G. Finkelstein, R. Gelein, S.C. Soderholm, Environ. Health Perspect., 97, 1992, 193-199
- [16] « Acute pulmonary effects of ultrafine particles in rats and mice », G. Oberdorster, J.N. Finkelstein, C. Johnston, R. Gelein, C. Cox, R. Baggs, A.C. Elder, Res. Rep. Eff. Inst., 2000 (96), 1992, 5-74

[17] « Inhalation of poorly soluble particles, influence of particle surface area on inflammation and clearance », C.L. Trans, D. Buchanan, R.T. Cullen, A. Searl, A.D. Jones, K. Donaldson, *Inhl. Toxicol.*, 12 (12), 2000, 113-1126

[18] « Les nanotechnologies : leurs bénéfices et leurs risques potentiels », D. Feigenbaum, A. Nsamirizi, B. Sinclair-Desgagné, CIRANO, Montréal, sept 2004

[19] « Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation », C.W. Lam, J.T. James, R. McCluskey, R.L. Hunter, *Toxicol. Sci.*, 77 (1), 2004, 126-134

[20] « Small particles, big problem », V. Howard, *Microscience* 2004,
<http://www.microscience2004.org.uk>

[21] « Echantillonnage des aérosols : échantillonnage individuel d'un aérosol par « cassette fermée »,
fiche INRS H2, 23/09/04

ANNEXE : RESULTATS DES PRELEVEMENTS D'ALUMINIUM NANOMETRIQUE

Tableau 7 : prélèvements de particules d'aluminium au cours du versement

description de l'exposition	durée de l'exposition (secondes)	masse avant exposition (g)	masse après exposition (g)	masse de particules retenues (mg)	taux de particules retenues (mg/min)	moyenne (mg/min)
versement Al alex à 5 cm de l'opération	120	12,77576	12,77744	1,68	0,840	0,768
versement Al alex à 5 cm de l'opération	120	12,78138	12,78269	1,31	0,655	
versement Al alex à 5 cm de l'opération	120	12,78415	12,78582	1,67	0,835	
versement Al alex à 5 cm de l'opération	120	12,77013	12,7717	1,57	0,785	
versement Al alex à 5 cm de l'opération	120	12,7729	12,77435	1,45	0,725	
versement Al alex à 30 cm de l'opération	120	12,78435	12,78522	0,87	0,435	0,524
versement Al alex à 30 cm de l'opération	120	12,7807	12,7816	0,9	0,450	
versement Al alex à 30 cm de l'opération	120	12,77137	12,7727	1,33	0,665	
versement Al alex à 30 cm de l'opération	120	12,77852	12,77946	0,94	0,470	
versement Al alex à 30 cm de l'opération	120	12,77634	12,77754	1,2	0,600	
versement Al RE0215 à 5 cm de l'opération	120	12,77265	12,77396	1,31	0,655	0,651
versement Al RE0215 à 5 cm de l'opération	120	12,78276	12,78402	1,26	0,630	
versement Al RE0215 à 5 cm de l'opération	120	12,77612	12,77734	1,22	0,610	
versement Al RE0215 à 5 cm de l'opération	120	12,77847	12,77979	1,32	0,660	
versement Al RE0215 à 5 cm de l'opération	120	12,77451	12,77591	1,4	0,700	
versement Al RE0215 à 30 cm de l'opération	120	12,776	12,77683	0,83	0,415	0,360
versement Al RE0215 à 30 cm de l'opération	120	12,77921	12,77984	0,63	0,315	
versement Al RE0215 à 30 cm de l'opération	120	12,78312	12,78385	0,73	0,365	
versement Al RE0215 à 30 cm de l'opération	120	12,77862	12,77934	0,72	0,360	
versement Al RE0215 à 30 cm de l'opération	120	12,77475	12,77544	0,69	0,345	

Tableau 8 : prélèvements de particules d'aluminium au cours de la pesée

description de l'exposition	durée de l'exposition (secondes)	masse avant exposition (g)	masse après exposition (g)	masse de particules retenues (mg)	taux de particules retenues (mg/min)	moyenne (mg/min)
pesée Al alex	120	12,77895	12,77954	0,59	0,295	0,323
pesée Al alex	120	12,78297	12,78371	0,74	0,370	
pesée Al alex	120	12,78473	12,78548	0,75	0,375	
pesée Al alex	120	12,77498	12,77563	0,65	0,325	
pesée Al alex	120	12,77847	12,77897	0,5	0,250	
pesée Al RE0215	120	12,78191	12,78254	0,63	0,315	0,296
pesée Al RE0215	120	12,77852	12,77914	0,62	0,310	
pesée Al RE0215	120	12,77941	12,77989	0,48	0,240	
pesée Al RE0215	120	12,77467	12,77534	0,67	0,335	
pesée Al RE0215	120	12,77841	12,77897	0,56	0,280	