

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE

cea



MÉTROLOGIE DES AÉROSOLS POUR L'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION POTENTIELLE AUX NANOMATÉRIAUX AU POSTE DE TRAVAIL

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DES HYGIÉNISTES DU TRAVAIL – Jeudi 31 Mai 2018
Sébastien ARTOUS – Catherine L'ALLAIN - CEA Grenoble, PlateForme NanoSécurité (PNS)

PNS
PLATE-FORME NANO SÉCURITÉ

LE CEA ET LA NANO-SÉCURITÉ

Minimisation de l'exposition de ses salariés



Dès les premières alertes sur une dangerosité potentielle des nanoparticules, le CEA a appliqué le principe de précaution.



➤ Lancement dès 2004 d'un programme ambitieux de R&D sur la nano-sécurité

Garantir aux salariés du CEA le même degré de sécurité que pour les autres risques

Transférer aux partenaires industriels du CEA des technologies sécurisées

LA PNS

Une approche globale combinant R&D et Services



CHIFFRES CLES

Une équipe pluridisciplinaire de **150** personnes

17,3 M€ investis

2000 m² de laboratoires

400 postes de travail analysés

R&D



Expertise médicale et biologique



Détection
Mesures
Caractérisation
Surveillance



Formation



Intervention

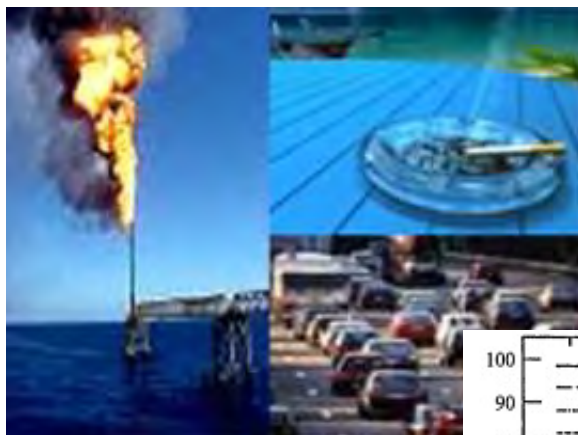


SOMMAIRE

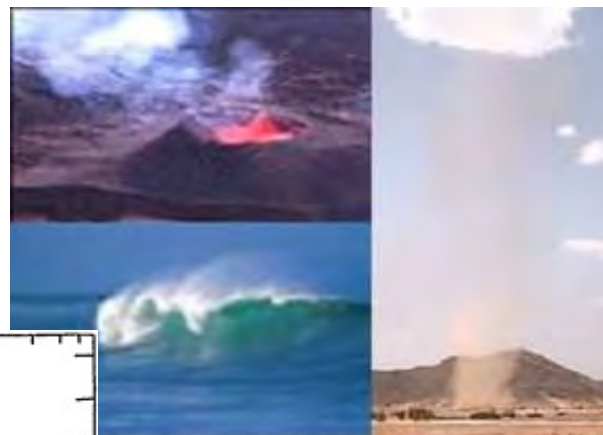
- Nature et comportement des nanoparticules dans l'air
- Détection et caractérisation des nanoparticules
- Cas pratique
 - Formulation d'encre pour application batterie
 - Recommandations HSE

NATURE ET COMPORTEMENT DES NANOPARTICULES DANS L'AIR

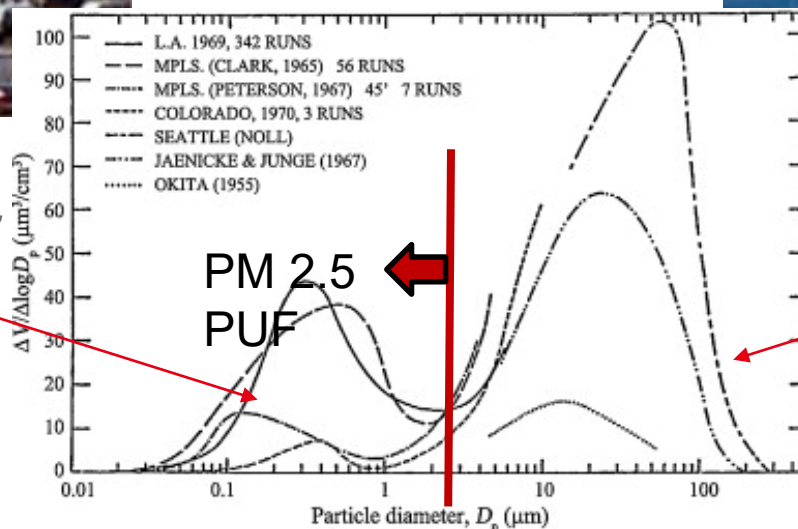
PARTICULES NATURELLES ET ANTHROPIQUES



*Anthropique : combustions
(énergies fossiles, biomasse),
transports, industries*

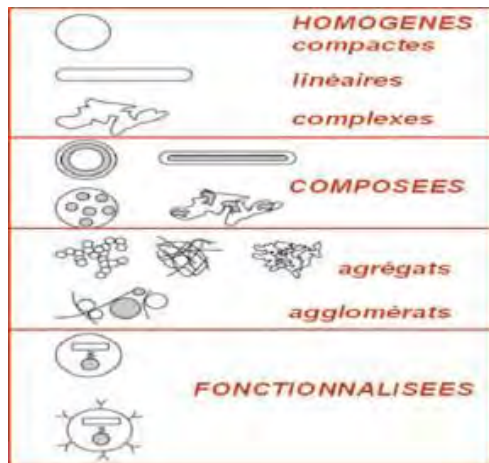


*Naturelle : éruptions
volcaniques, embruns marins,
érosion*



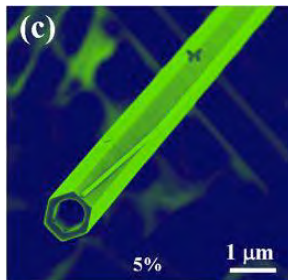
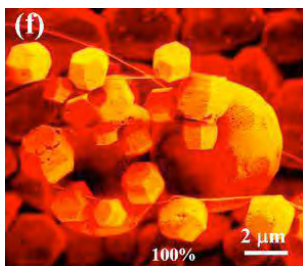
- Aérosol : suspension de particules solides et/ou liquides dans un gaz
- **Bruit de fond important et variable** (10^4 particules/cm³ entre 5 et 350 nm) dans l'air.
- L'homme inspire **10 millions de particules** de types très divers à chaque inspiration.

NANOPARTICULES MANUFACTURÉES



Différents types de particules manufacturées
Maynard A.D., Aiten R.J. Nanotoxicology Déc. 2007

- de composition **homogène** : compactes, linéaires ou complexes
- **composées** de plusieurs substances en surface ou en volume
- des **agrégats** ou **agglomérats**, homogènes ou composés
- des particules mono et multi **fonctions** dont le comportement dépend de l'environnement et du contexte.



Particule primaire



Agglomérat

Particules primaires liées entre elles par des forces faibles



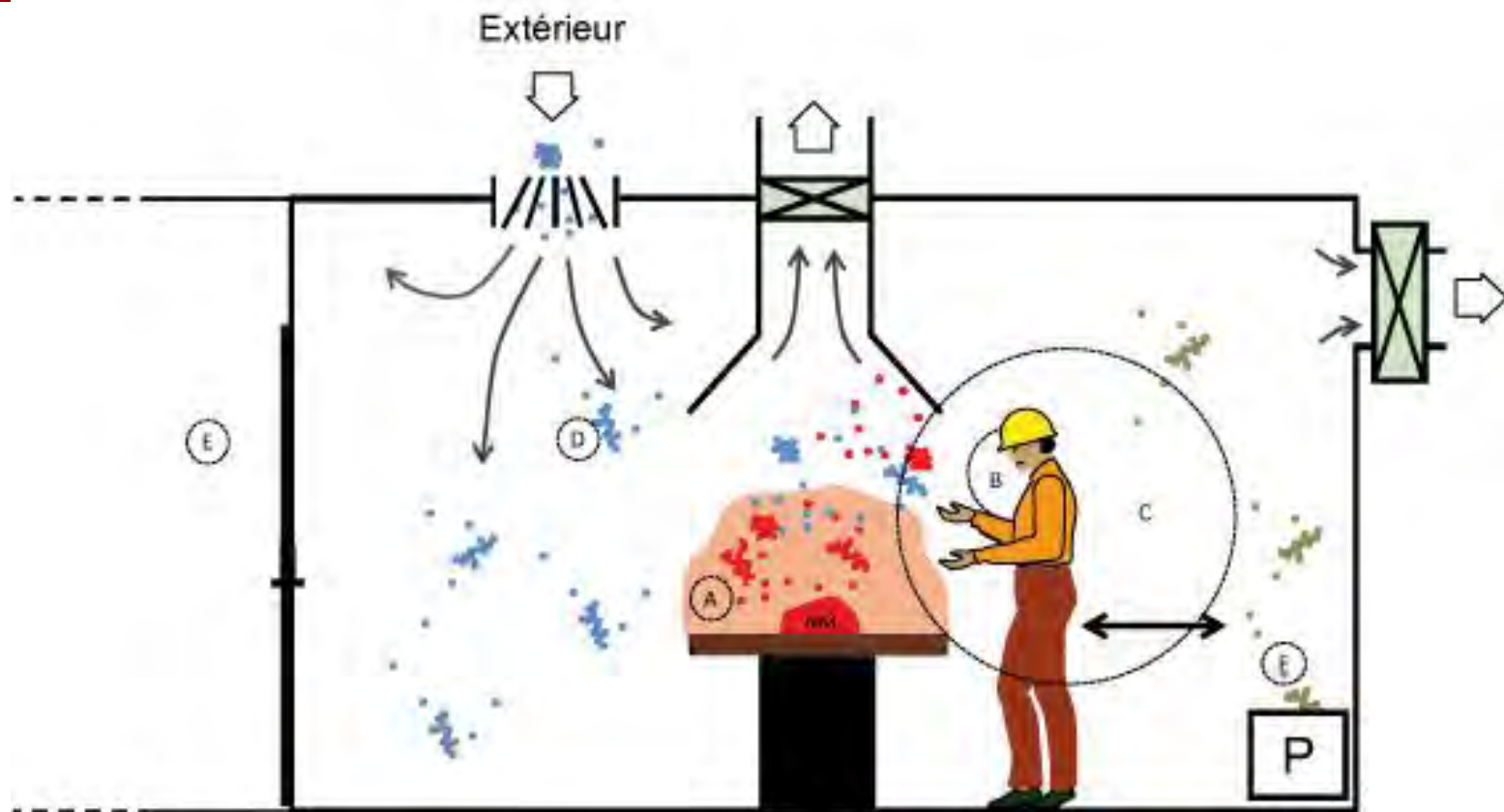
Agrégat

Particules primaires fortement liées entre elles

Différentes formes cristallographiques de ZnO

➤ Grande variété de nanoparticules manufacturées

TRANSPORT DE L'AÉROSOL



- A : source
- B : zone respiratoire
- C : champ proche
- D : champ lointain
- E : extérieur du local
- F : source secondaire

Source : INRS

En suspension dans l'air, une particule est **théoriquement** soumise à 3 types d'actions indépendantes :

- la sédimentation (inertie) sous l'effet de la gravité
- la diffusion thermique (mouvement brownien) sous l'effet de la température
- la convection sous l'effet des perturbations de l'air

SÉDIMENTATION ET DIFFUSION THERMIQUE

Sédimentation

Loi de Stokes

$$V_s = ((\rho_p - \rho_f)g C_u d_p^2) / 18\mu$$



*Facteur de correction de Cunningham
(traduit la diminution de la force de frottement
du gaz sur une sphère de petite taille en
mouvement)*

Diffusion thermique

Loi de Fick

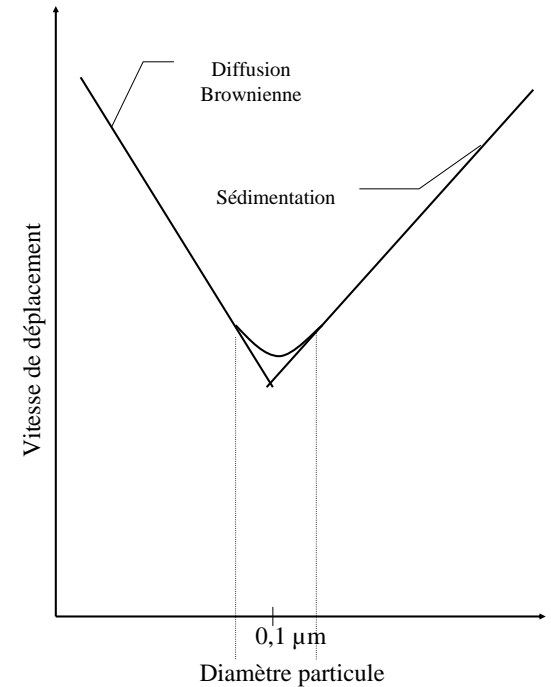
$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

$$D = \frac{RT C_u}{3\pi N \mu d_p}$$

$$x_{qm} = (2Dt)^{1/2}$$



Déplacement quadratique moyen



Exemple : particule de TiO₂ ($\rho_p = 4 \text{ g/cm}^3$) de 20 nm de diamètre dans l'air à 20°C :

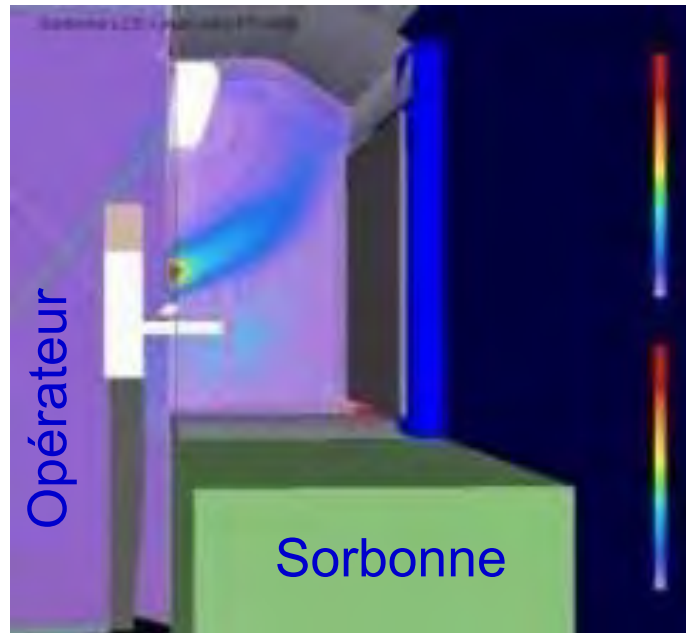
$$V_s = 4.1 \cdot 10^{-2} \text{ mm/j} \quad \rightarrow \text{+ de 24 j pour parcourir 1 mm !!}$$

$$x_{qm} = 1.7 \cdot 10^{-2} \text{ mm/s} \quad \rightarrow \text{1 min pour parcourir 1 mm}$$

- **La sédimentation des nanoparticules est négligeable !**
Par diffusion brownienne, les particules ne se déplacent que sur des distances d'une fraction de millimètre.
Mais elles ne sont pas immobiles pour autant...

CONVECTION

- Les atmosphères de travail sont en général soumises à la ventilation, au mouvement des personnes, aux écarts de températures ...
- Dans une hotte, les vitesses de balayage de l'air sont classiquement de 0.4 m/s



➤ A distance de toute surface, le transport des nanoparticules dans l'air est principalement dû aux mouvements de convection.

ACTION D'UN CHAMP ELECTRIQUE

- Lorsqu'une particule électriquement chargée est soumise à un champ électrique externe, elle acquiert une vitesse de dérive :

$$V = Z_p E$$

$$Z_p = q C / (3 \pi \mu \rho p)$$

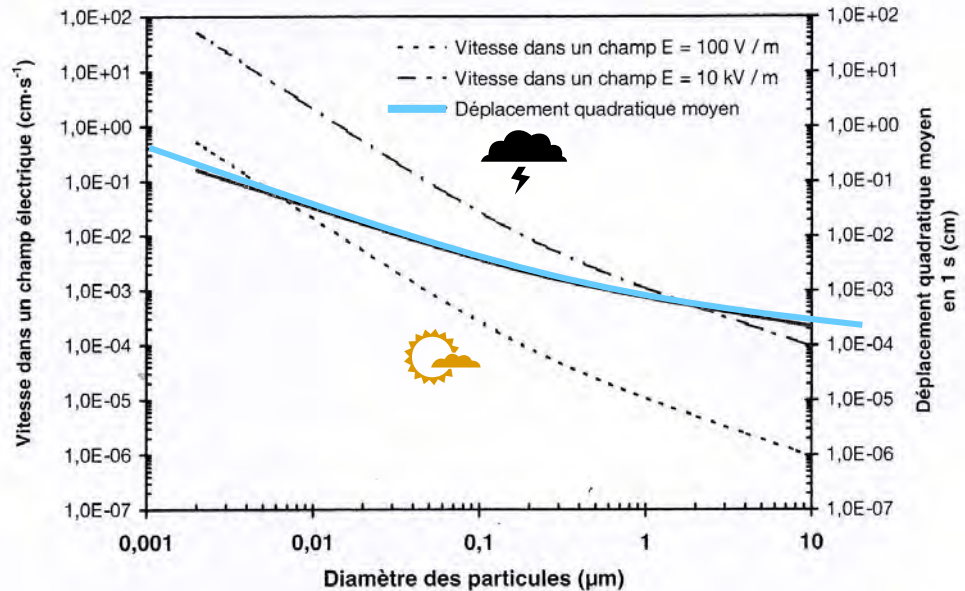
Mobilité électrique

Comportement des nanoparticules dû aux charges électrostatiques

Les calculs montrent que les nanoparticules sont encore plus sensibles aux champs électrostatiques

(0.4 m/s peuvent être atteint)

Les simulations montrent que les matériaux des sorbonnes et des habits doivent être antistatiques



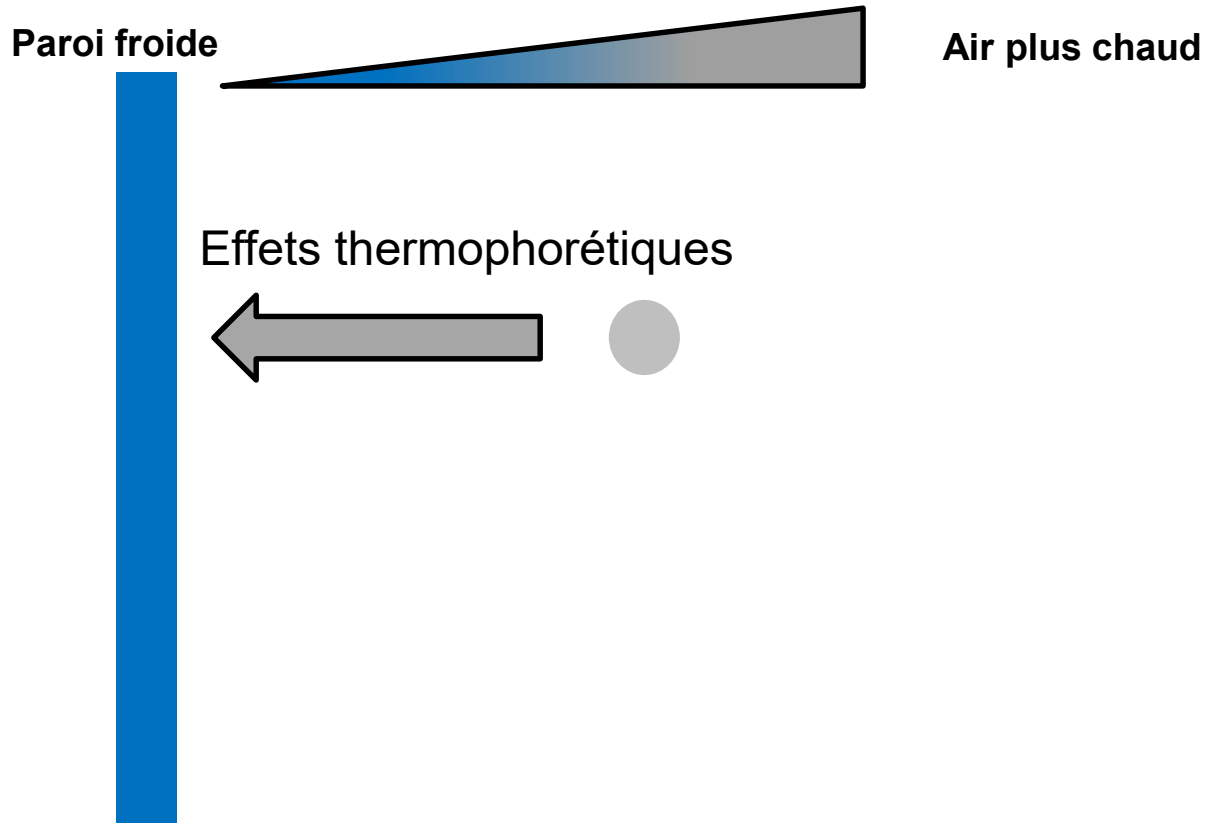
Comparaison du déplacement quadratique moyen et de la vitesse de dérive dans un champ électrique pour une particule monochargée

➤ Les vitesses de dérive acquises à proximité d'une surface conductrice contribuent au dépôt des NP chargées.

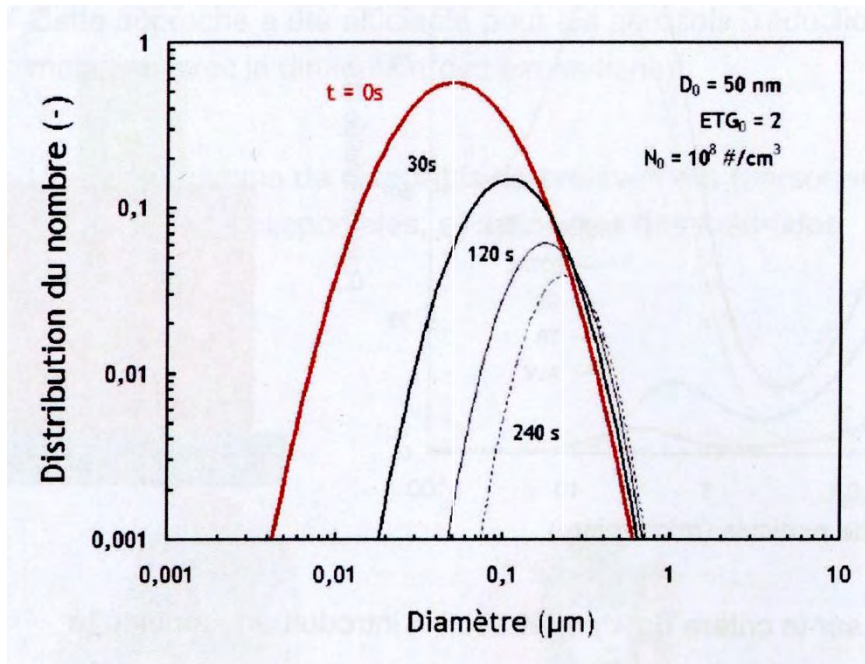
DÉPÔT DE PARTICULES SUR UNE PAROI

Trois mécanismes conditionnent principalement le dépôt de particules :

- la **diffusion** brownienne favorise la rencontre avec une surface
- l'attraction **électrostatique** qui attire les particules de charge opposée à la surface
- la **thermophorèse** les dirige vers les zones froides



COAGULATION CINETIQUE



$C_0 \text{ (\#/cm}^3\text{)}$	$t \Rightarrow C_0/2$
10^{10}	0.1 s
10^8	10 s
10^4	27h 47min

Évolution d'un aérosol type (50 nm) de forte concentration (10^8 \#/cm^3)

- Le mouvement brownien provoque des collisions entre particules
=> formation d'agrégats
- Au bout de 4 minutes, on observe une **augmentation de la taille moyenne des particules d'un facteur 4** qui se traduit par une **diminution de la concentration (/100)** des particules dans l'air

A RETENIR

1. En milieu fermé, l'effet de la pesanteur étant négligeable, les nanoparticules vont rester plus longtemps (jours, semaines) en suspension dans l'ambiance de travail que les particules plus grosses (heures)
2. En milieu ouvert, les nanoparticules ont tendance à être transportées plus loin par convection que les particules plus grosses
3. Par attraction électrostatique, elles se déposent aussi bien sur les plans horizontaux que sur les parois ou les plafonds
4. La coagulation cinétique rend impossible une concentration très importante de nanoparticules dans l'air

DÉTECTION ET CARACTÉRISATION DES NANOPARTICULES

L'ACTIVITÉ DE MÉTROLOGIE SUR LES POSTES DE TRAVAIL

• Mesures aux postes de travail : Objectifs, besoins & outils

Les besoins

- Concentration
- Taille
- État d'agrégation /d'agglomération
- Nature chimique
- Propriétés de surface
- Solubilité
- Diamètre aérodynamique
-etc

L'outil idéal qui mesure tous ces paramètres :

- Sur le terrain
- En temps réel
- Avec les garanties de répétabilité et fiabilité



Il n'existe pas !

• Caractériser l'exposition potentielle des salariés

- *Analyse quantitative
- *Analyse qualitative

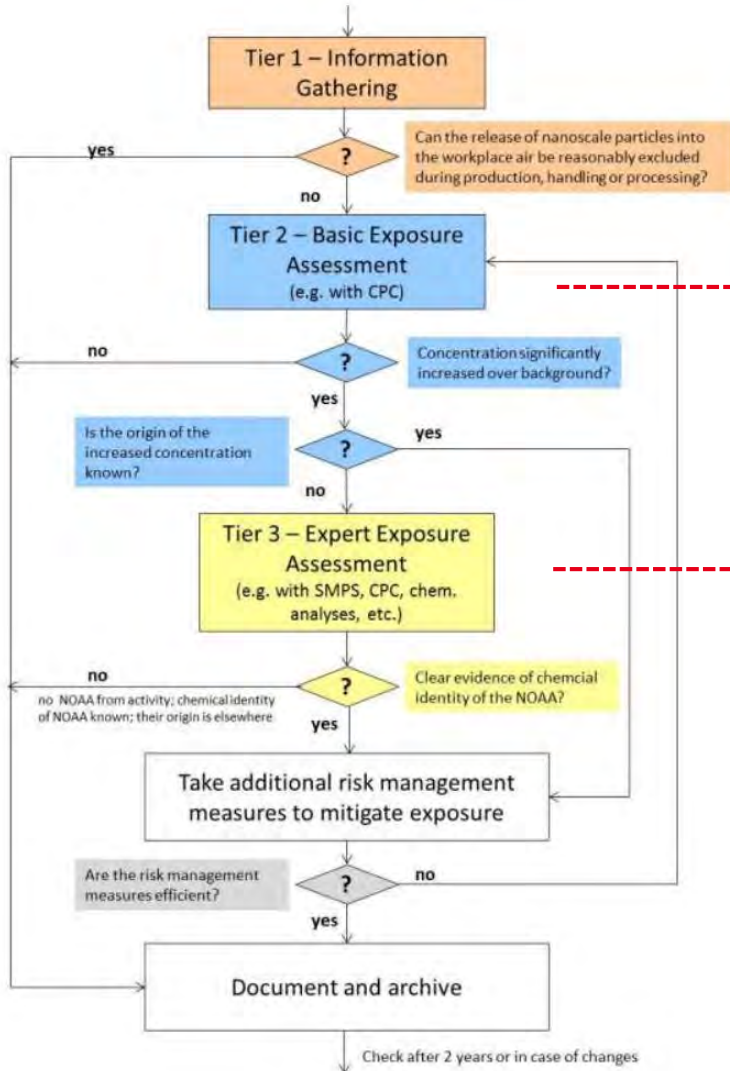
• Exploiter les résultats afin d'apporter les améliorations nécessaires

• Tracer les données d'exposition des salariés



STRATÉGIE DE MESURE

OECD report, ENV/JM/MONO(2015)19



*NanoBadge
préleveur*



*CNC portable
TSI 3007*



DiSCmini



*CEA chariots de mesures
(CNCs, NSAM, FMPS, ELPI ...)*

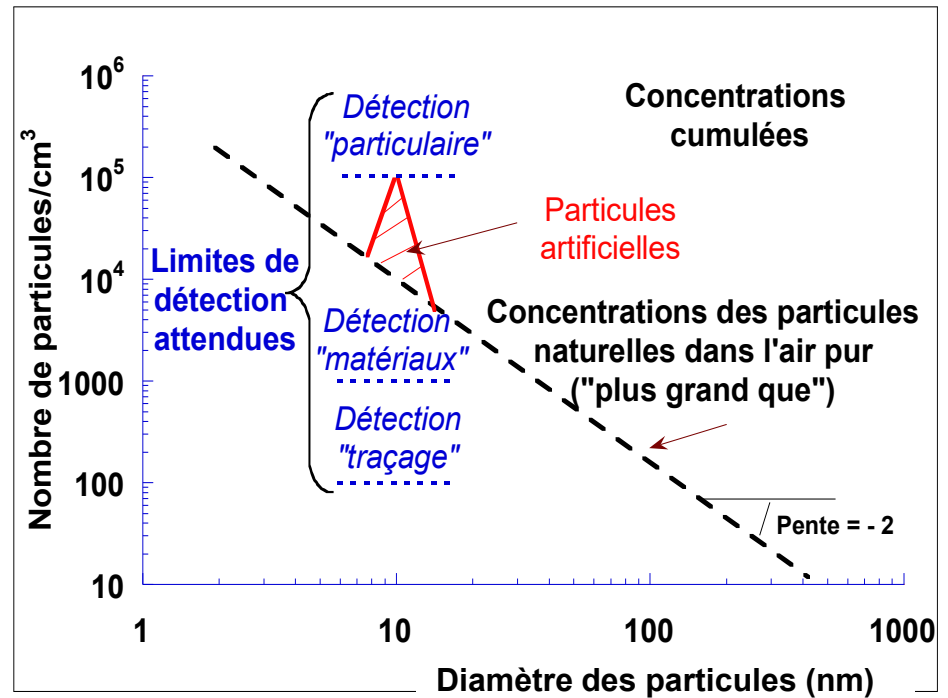
*Science of the Total Environment, 2017, 605-606, 929-945
Science of the Total Environment, 2017, 603-604, 793-806
Journal of Physics: Conference Series, 2017, 838, 012006*

DÉTECTION DES NANOPARTICULES

Bruit de fond des particules naturellement contenues dans l'air déjà très élevé et augmente pour les particules plus petites



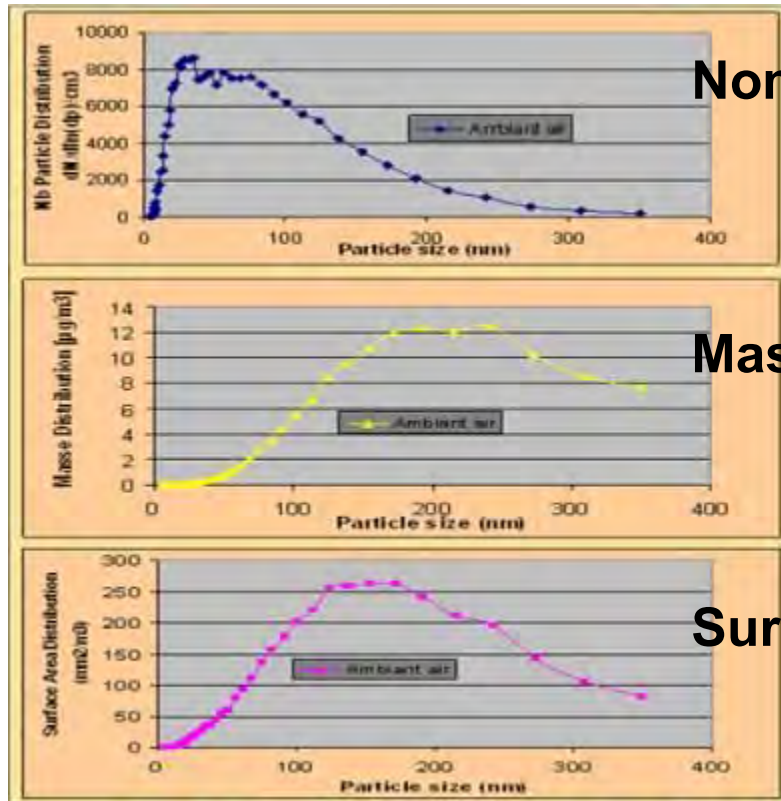
Détection de fuite de particules manufacturées d'autant plus difficile qu'elles sont petites



= > La détection des nanoparticules manufacturées est un exercice délicat

- Nécessité de développer d'autres techniques fondées sur d'autres approches : mesure des éléments constitutifs, traçage...

COMMENT CARACTÉRISER UN NANOAÉROSOL



Nombre



Données brutes des appareils de mesure

Masse



Unité classique pour les VLE / VME

Surface



Paramètre le plus représentatif de la réactivité ?

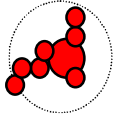


Représentation de trois distributions fonction de la taille des particules d'un même échantillon d'air ambiant.

➤ **Unité de mesure la plus pertinente pour exprimer la relation dose/effet ?**

DIAMÈTRES ÉQUIVALENTS

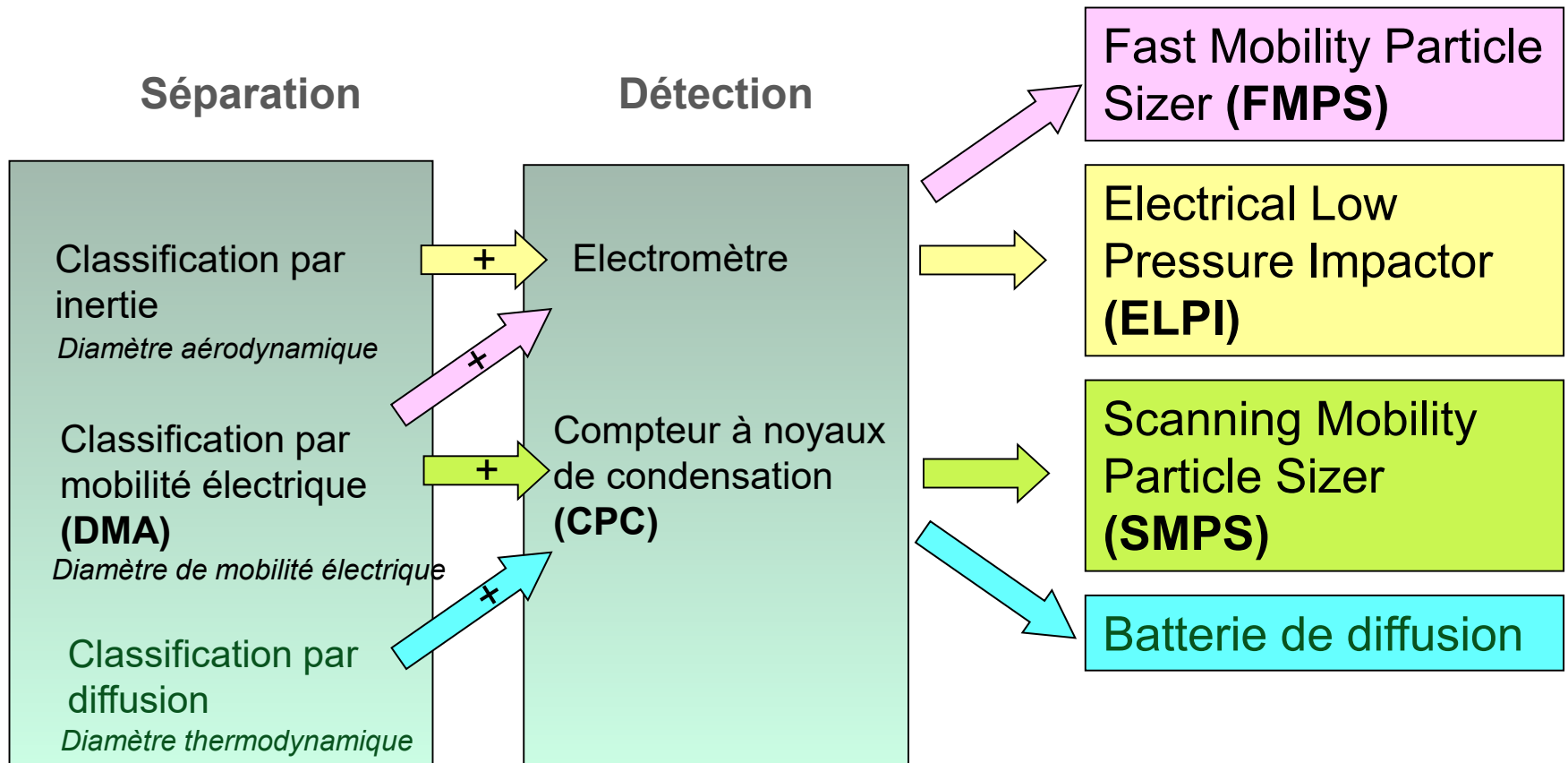
- Diamètre aérodynamique et diamètre de Stokes

Sphères aérodynamiquement équivalentes

	Particule réelle	Diamètre de Stokes	Diamètre aérodynamique
			
Densité	= 4	= 4	= 1
Vitesse de sédimentation	= 0.22cm/s	= 0.22 cm/s	= 0.22 cm/s
Diamètre de la particule	= 3-5 μm	= 4.3 μm	= 8.6 μm

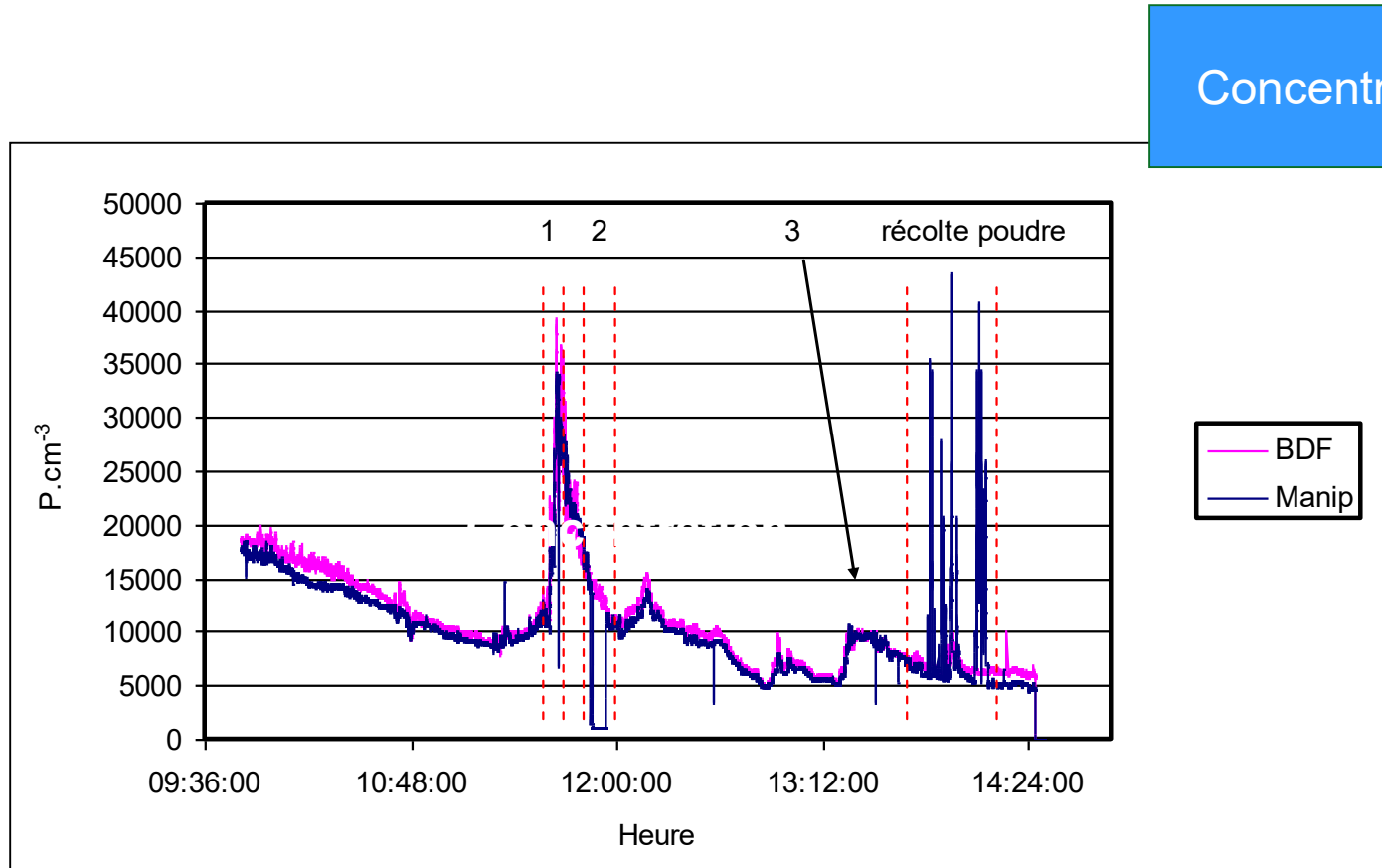
- Diamètre de mobilité électrique : sphère ayant la même mobilité électrique (Z_p) que la particule
- Diamètre diffusionnel : sphère ayant le même coefficient de diffusion (D) que la particule
- ...

PRINCIPE DE LA CARACTÉRISATION D'UN AÉROSOL (MESURES TEMPS RÉEL)



PRINCIPE DE LA CARACTÉRISATION D'UN AÉROSOL (MESURES TEMPS RÉEL)

- Condensation Particle Counter (CPC) ou Compteur à Noyau de Condensation (CNC)



Gamme de mesure :
5 à 3000 nm

PRINCIPE DE LA CARACTÉRISATION D'UN AÉROSOL (MESURES TEMPS RÉEL)

Distribution

DMA (Differential Mobility Analyzer) : classe les particules par différence de mobilité électrique

SMPS

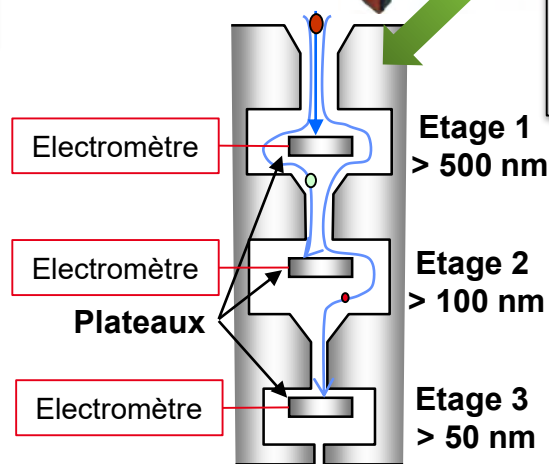
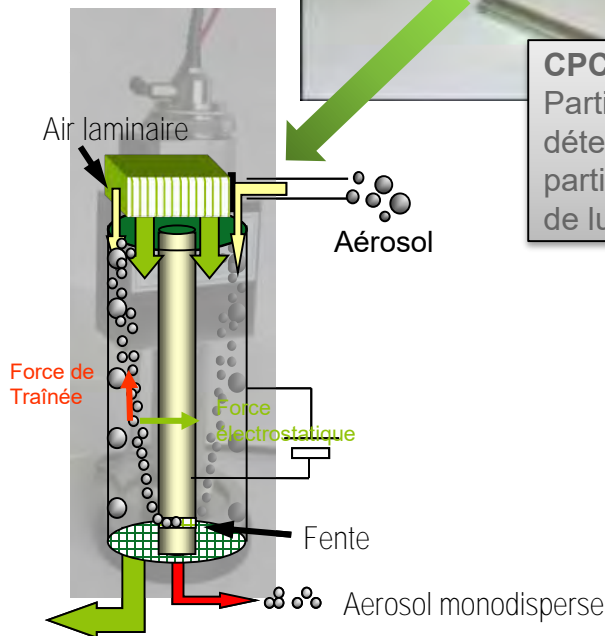


CPC (Condensation Particle Counter) : détecte et compte les particules par diffusion de lumière

ELPI



Impacteur en cascade : classe les particules par différence d'inertie



CARACTÉRISATION D'UN NANOAÉROSOL (MESURES TEMPS RÉEL)

CPC 3007, TSI

Mesure en temps réel : concentration
Gamme : 10 – 1000 nm,



Concentration
(mode)

DiskMini®, Matter Aerosol

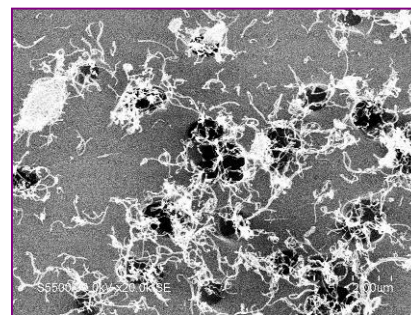
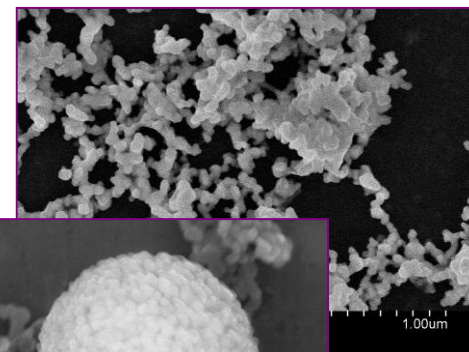
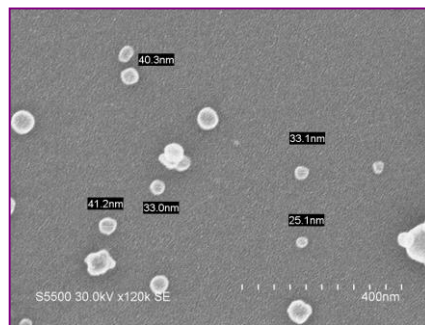
Mesure en temps réel : concentration et taille
Gamme : 10 – 400 nm, poids 700 g



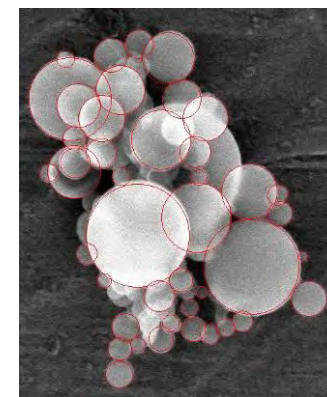
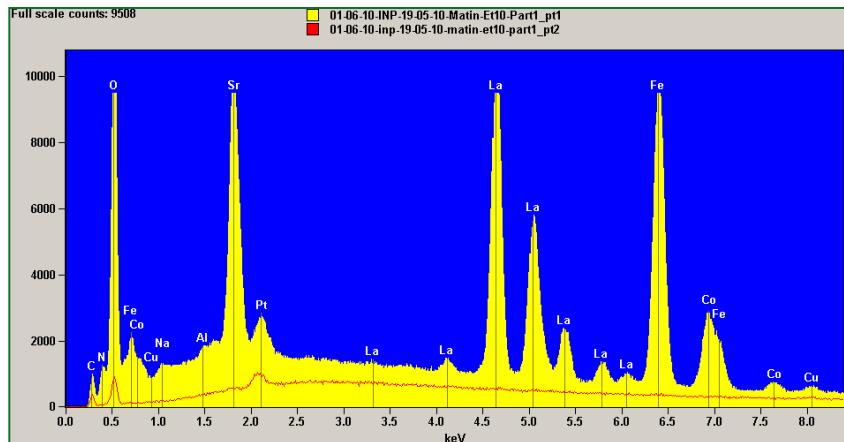
Prix : entre 10 k€ et 15 k€

MESURE INTÉGRATIVE SUR FILTRE (MESURES HORS LIGNE)

Forme
Composition chimique
Taille



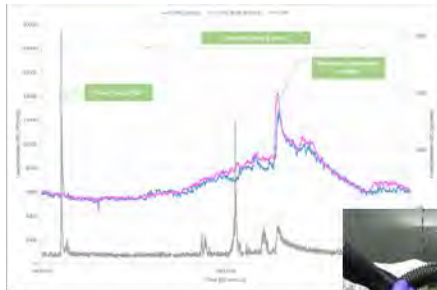
MEB Hitachi 5500 avec système EDX Thermo Noran



CAS PRATIQUE

MESURES ET HSE

- **Rappel du processus PNS** (*Guide méthodologique CEA/INRS/INERIS et OCDE*)
 - Intentionnel et non intentionnel



Concentration en nombre
(process et ambient)
Distribution granulométrique



Synthèse des éléments significatifs
pour chaque situation
Axes d'amélioration

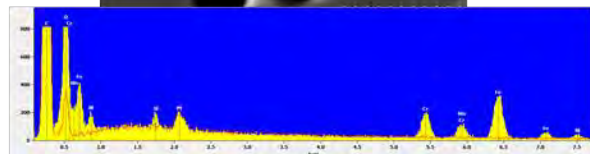
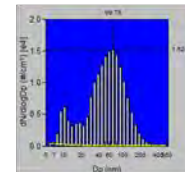
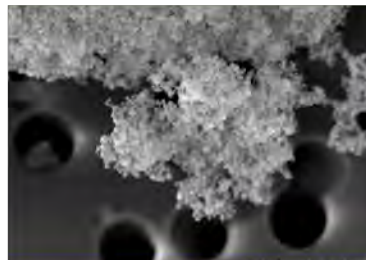
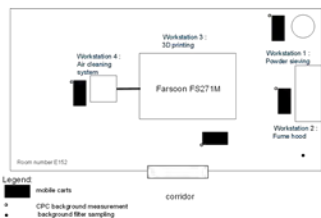


Visite

Mesures en temps réel et
prélèvements

Analyse des données et
caractérisations physico-chimiques

Restitution et
recommandations
HSE



Taille et forme : MEB
Composition chimique : EDX, TXRF

Repérage des locaux, des postes
de travail, etc.
→ Définition stratégie de mesures

L'ACTIVITÉ DE MÉTROLOGIE SUR LES POSTES DE TRAVAIL

Quelques exemples de postes les plus émissifs :

Mesure en laboratoire



Mesure en industrie



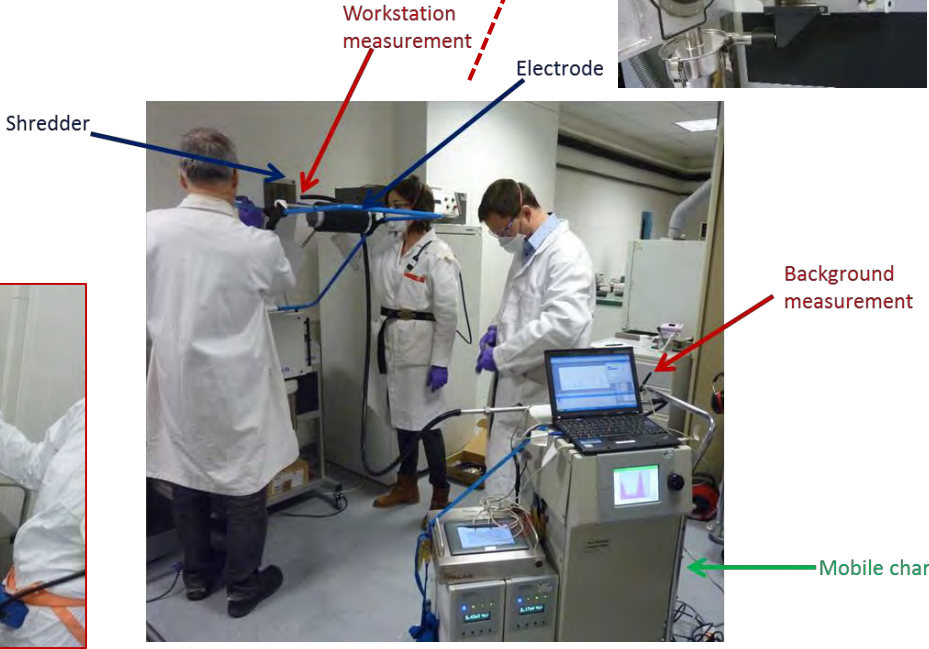
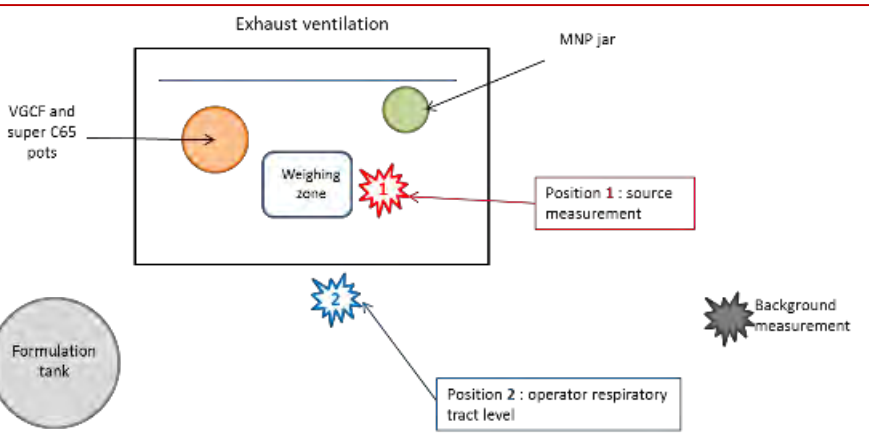
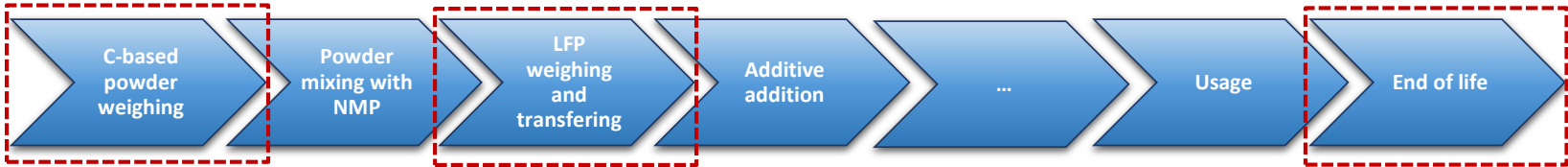
Mesure en salle
blanche



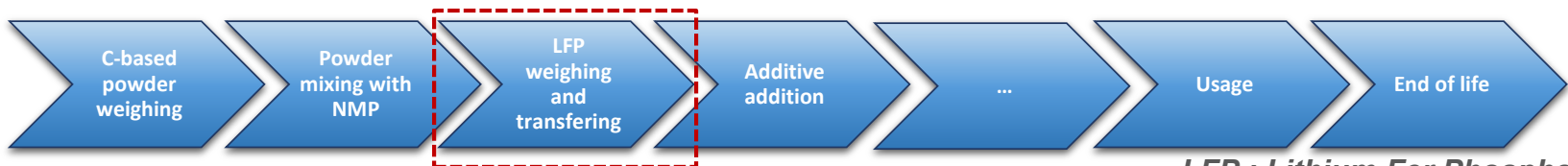
Mesure en extérieur

Lieu	p/cm ³
Tarmac d'aéroport	10 ⁷ à 2.10 ⁷
Bruit de fond tarmac	6.10 ⁵ à 3.10 ⁶
Ablation laser	10 ⁷ (saturation compteur)
Laminage d'acier, tronçonnage de quartz	10 ⁶
Bruit de fond hall métallurgie	10 ⁵
Four : fonte de poudre nano	10 ⁶ à 10 ⁷
Impression 3D : ouverture bâti	2.10 ⁵
Bruit de fond bureau classique	10 ⁴

FORMULATION D'ENCRES POUR APPLICATION BATTERIE (ÉCHELLE PILOTE)



FORMULATION D'ENCRÉS POUR APPLICATION BATTERIE (ÉCHELLE PILOTE)



LFP : Lithium Fer Phosphate



a



b



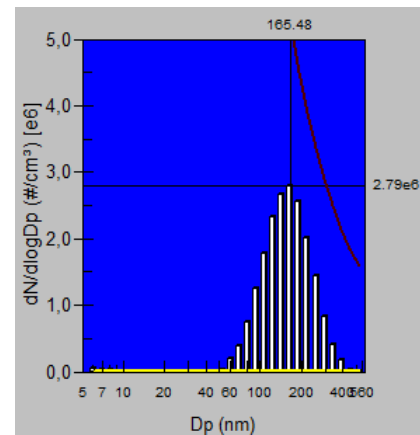
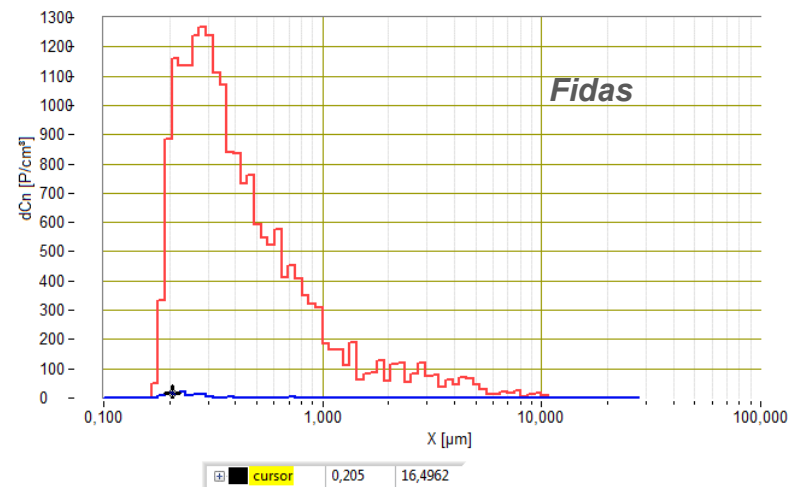
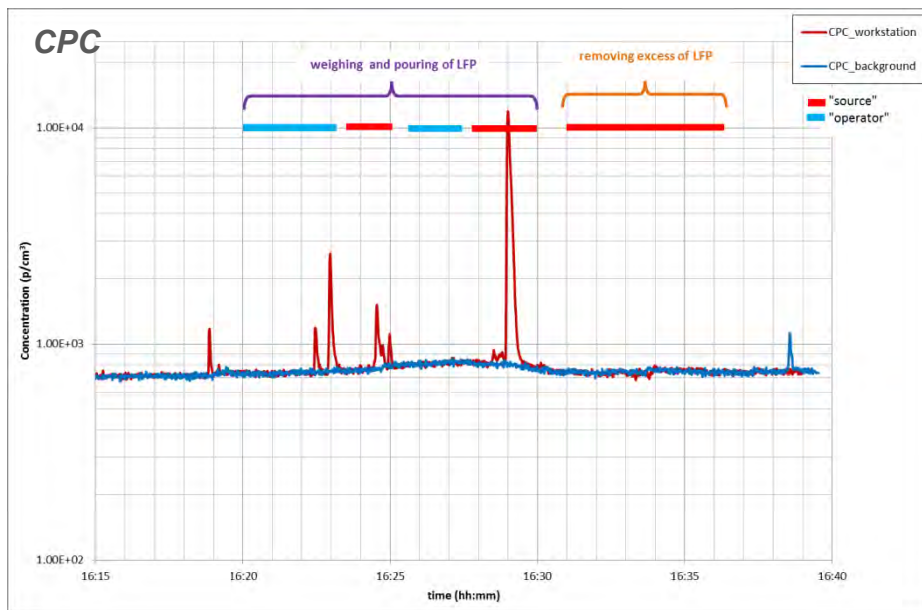
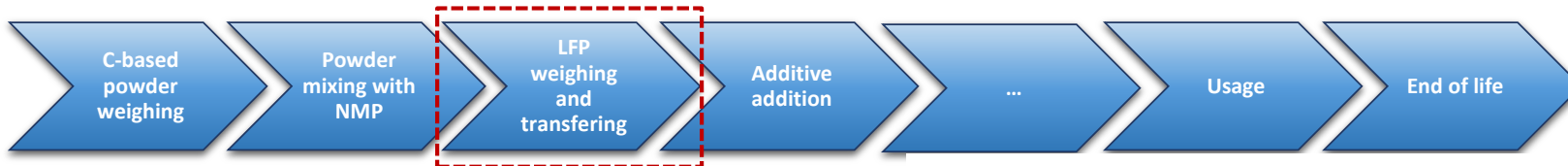
c

Figure 1 : LFP weighing and transfer in transfer tank

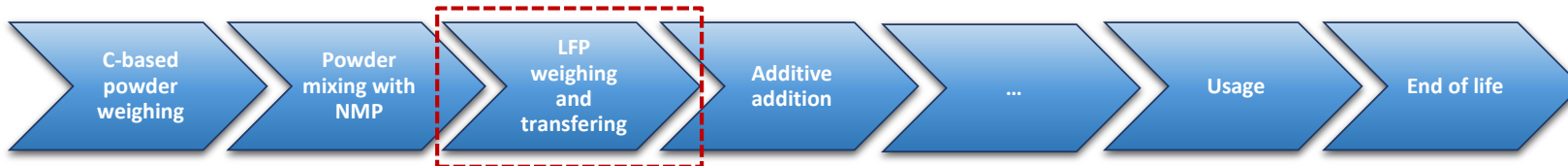
Toutes les opérations ont été effectuées par l'opérateur. Les EPI portés lors de la manipulation sont:

- gants en nitrile,
- combinaison en intissé,
- charlotte,
- manchette,
- masque de protection respiratoire FFP3,
- lunettes de sécurité.

FORMULATION D'ENCRÉS POUR APPLICATION BATTERIE (ÉCHELLE PILOTE)

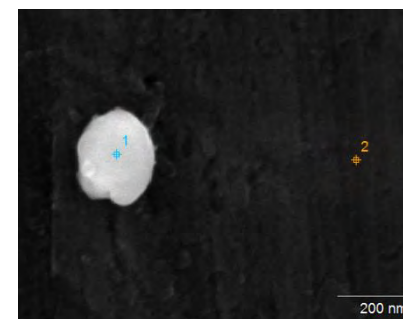
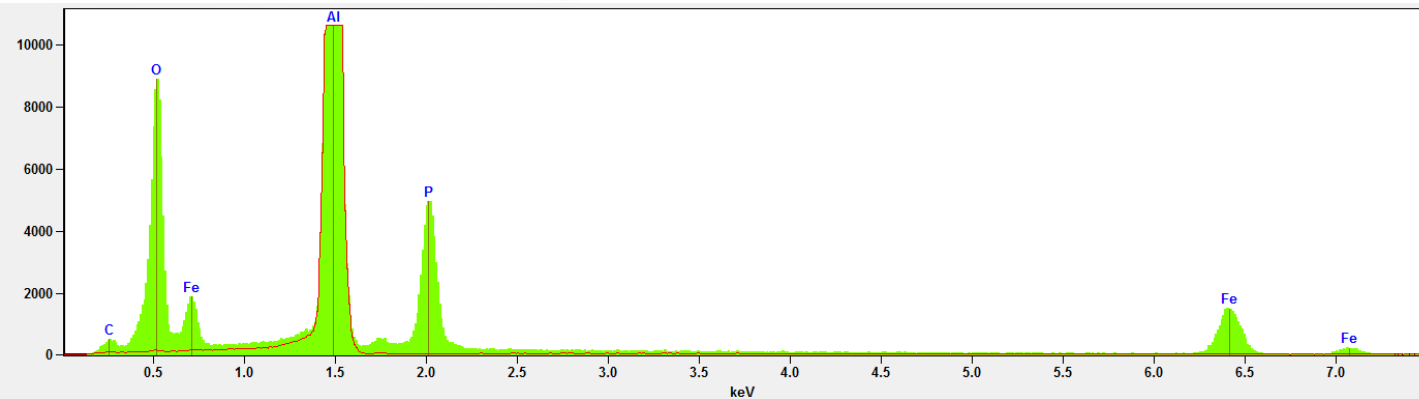
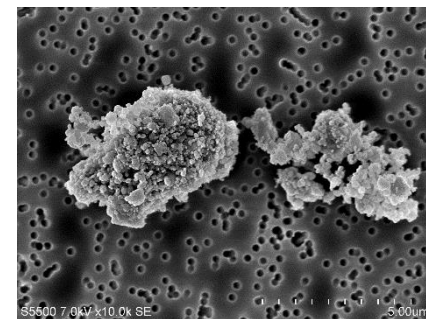
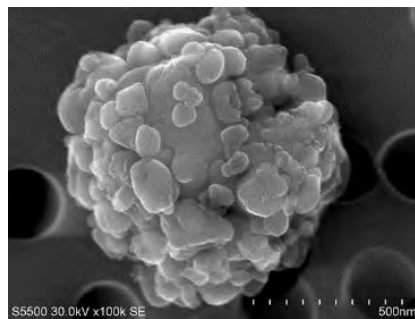
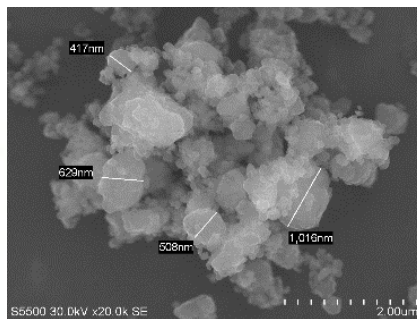


FORMULATION D'ENCRE POUR APPLICATION BATTERIE (ÉCHELLE PILOTE)



MEB Hitachi 5500 avec système EDX Thermo Noran

Observation d'agrégats/agglomérats de nanoparticules et de nanoparticules isolées



MESURES ET HSE

- **Restitution orale des résultats**
 - Dernière étape du processus
 - Identification phases émissives et caractérisation des potentielles expositions professionnelles
- **Propositions d'axes d'amélioration**

EXPOSITION

- Forme nanomatériau et Quantité
- Process, modes opératoires
- Conception des locaux et équipements

MESURES TECHNIQUES

- Confinement dynamique et/ou statique
- Système d'extraction locale (ex : bras aspirant)

MESURES ORGANISATIONNELLES

- Signalisation du risque
- Gestion de la maintenance et des opérations de nettoyage
- Gestion des situations incidentelles et accidentelles
- Formation et information (salariés, sous-traitants, EE)
- Gestion des déchets

EPI

- Protection respiratoire
- Protection cutanée

Merci de votre attention !

sebastien.artous@cea.fr
catherine.lallain@cea.fr



The poster features a blue and green color scheme with a background of hexagonal patterns and a cityscape. At the top, the text 'nano SAFE '18' is displayed, with 'nano' in blue and 'SAFE '18' in green. Below this, the PNS logo (PLATE-FORME NANO SECURITE) is shown. The main text reads: '6th international conference on HEALTH and SAFETY issues related to NANOMATERIALS for a socially responsible approach'. A large red vertical banner on the left says 'SAVE the DATE'. The dates '5-9 November' and the location 'Grenoble' are prominently displayed. At the bottom, there are social media icons for Facebook and Twitter, along with the website 'www.nanosafe.org'.

nano SAFE '18

PNS
PLATE-FORME NANO SECURITE

6th international conference
on **HEALTH** and **SAFETY**
issues related to
NANOMATERIALS
for a socially responsible approach

SAVE the DATE

5-9
November

Grenoble

PNS / Platform
Nano Safety
Minatec
France

[f /NANOSAFE.ORG](https://www.facebook.com/NANOSAFE.ORG) [t /NANOSAFE2018](https://twitter.com/NANOSAFE2018) www.nanosafe.org

Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
17 rue des Martyrs | 38054 Grenoble Cedex
www.cea-tech.fr

Établissement public à caractère industriel et commercial | RCS Paris B 775 685 019

