

III° Congrès Basque-Aquitain de Médecine du Travail

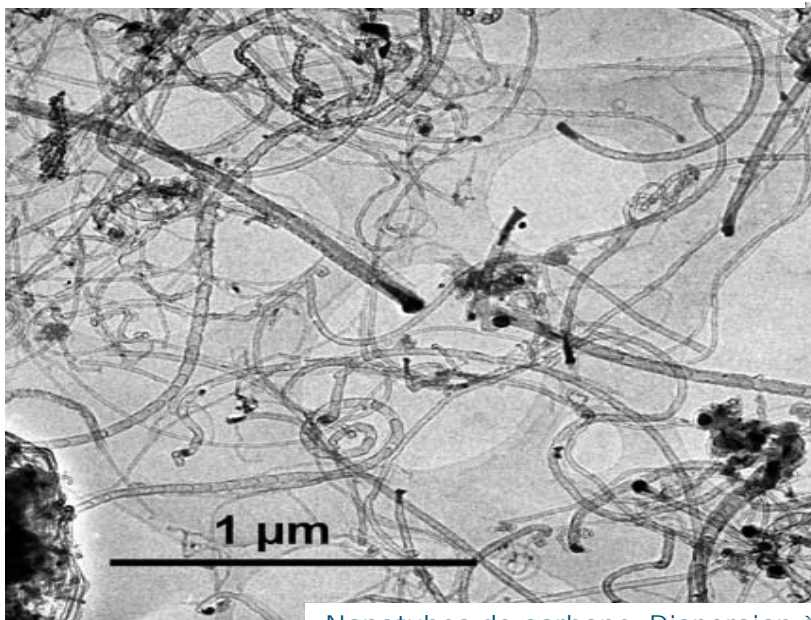
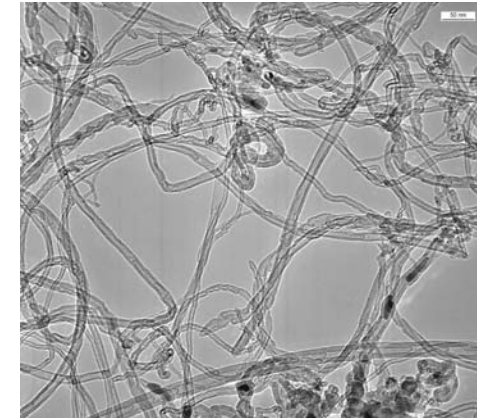
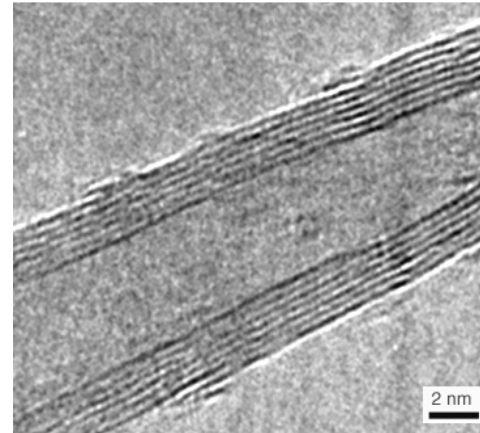
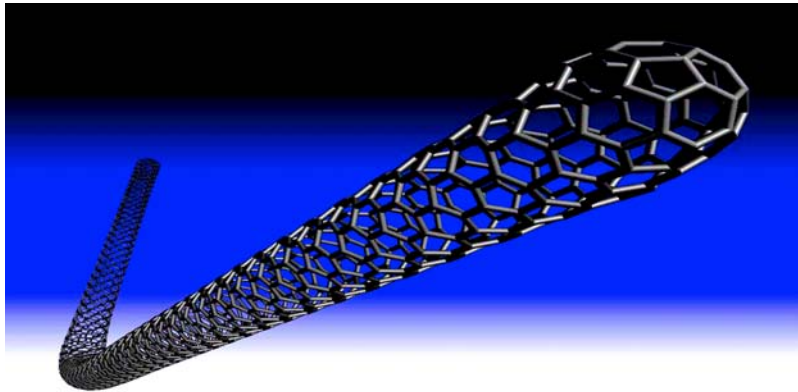
San Sebastian, le 12 juin 2009

DÉVELOPPEMENT INDUSTRIEL DES NANO-TUBES DE CARBONE

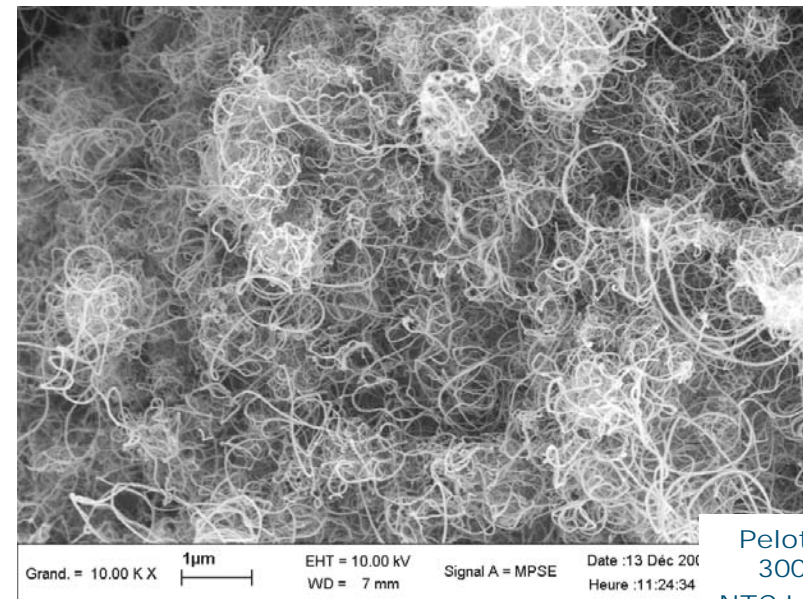
**Connaissances actuelles sur les mesures
de prévention & recommandations en
santé et en sécurité du travail**

Présentation : Dr D. Martin

Nano-Tubes de Carbone



Nanotubes de carbone .Dispersion à sec des particules sur un film à trous
Copyright : G. EHRET IPCMS
Strasbourg

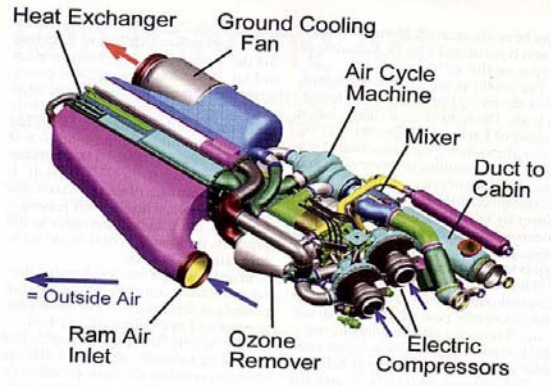


Pelote de NTC
300-400 μm
NTC L=10 μm & φ
= 10-15 nm

Usage industriel des nano-tubes de carbone



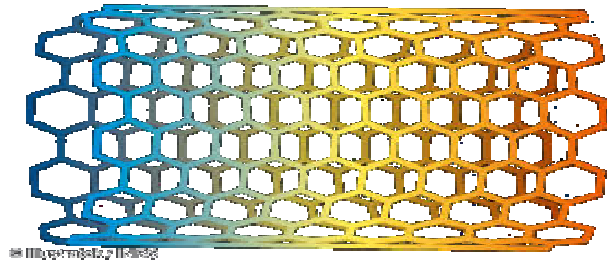
TRAITEMENT DE L'AIR



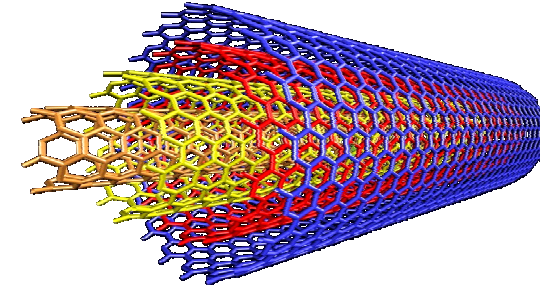
Les nanotubes de carbone

se divisent en 2 catégories :

C les nano-tubes mono-feuillet
(*SWNT = Single Wall Carbon Nanotubes*)



C les nano-tubes multi-feuillets
(*MWNT = Multi Wall Carbon Nanotubes*)



Morphologie de fibre:

- **Diamètre = quelques nanomètres / Longueur = Quelques centaines de nm jusqu'à plusieurs mm ;**
- **Caractéristiques chimiques et de surface : Variable/impuretés métalliques selon le process, fonctionnalisation de surface ;**
- **Présentation : Fibres rigides, ou flexibles en pelote, fagots ... ;**
- **Toxicologie : Effet fibre type amiante ???**

Risques pour la santé

« Tableau résumant les effets sur la santé documentés des nanotubes de carbone. Il permet de mettre en évidence le caractère limité et incomplet des informations actuellement disponibles. »

IRSSST, Les effets sur la santé reliés aux nanoparticules, 2^e éd^t, avril 2008

Effet	SWCNT Single Wall Carbon Nano Tubes				MWCNT Multi Wall Carbon Nano Tubes			
	Voie				Voie			
	Inhalation ⁽²⁾	Cutannée	Orale	Autres	Inhalation ⁽²⁾	Cutannée	Orale	Autres
Toxicinétique			5	5 <	5			<
Irritation		< 5						
Systemique								
Aigu	5			5	5			
Intermédiaire								
Chronique								
Neurologique								
Immunologique		<		<				
Développement								
Reproduction								
Génotoxique				<				
Cancer								

¹ Études existantes chez l'humain (<) ou l'animal (5).

² Incluant l'instillation intratrachéale.

³ Effet systémique : aigu (• 14jours), intermédiaire (15 à 364 jours) et chronique (• 365 jours).

Risques pour la santé

« Ceux qui disent que les nanoparticules sont dangereuses ont tort. Ceux qui disent qu'elles ne sont pas dangereuses ont tort également. La réalité est probablement entre les deux. Certaines particules seront dangereuses, d'autres pas, et cela dépendra de leurs caractéristiques spécifiques »

Vicki Colvin

Directrice du CBEN (Center for Biological et Environmental Nanotechnology), Rice University



Utilisation des NTC en Entreprise

- Répondre aux besoins de sécurité des opérateurs,
- Assurer une traçabilité,
- Organiser le passage du développement à l'usage industriel & commercial.

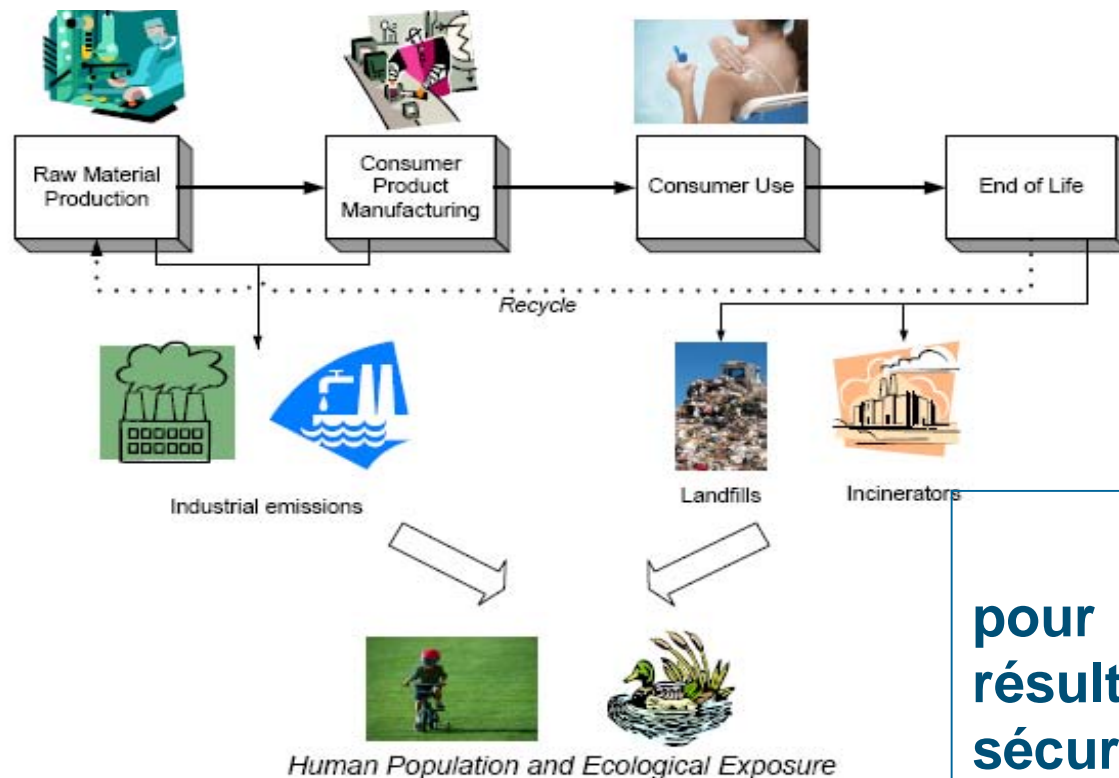


Figure 16. Life Cycle Perspective to Risk Assessment

Maîtrise des risques pour répondre à l'obligation de résultat dans le domaine de la sécurité, sur l'ensemble du cycle de vie des nano-objets.

Hiérarchie de maîtrise du risque

Assurer la sécurité \Leftrightarrow Assurer la maîtrise du risque

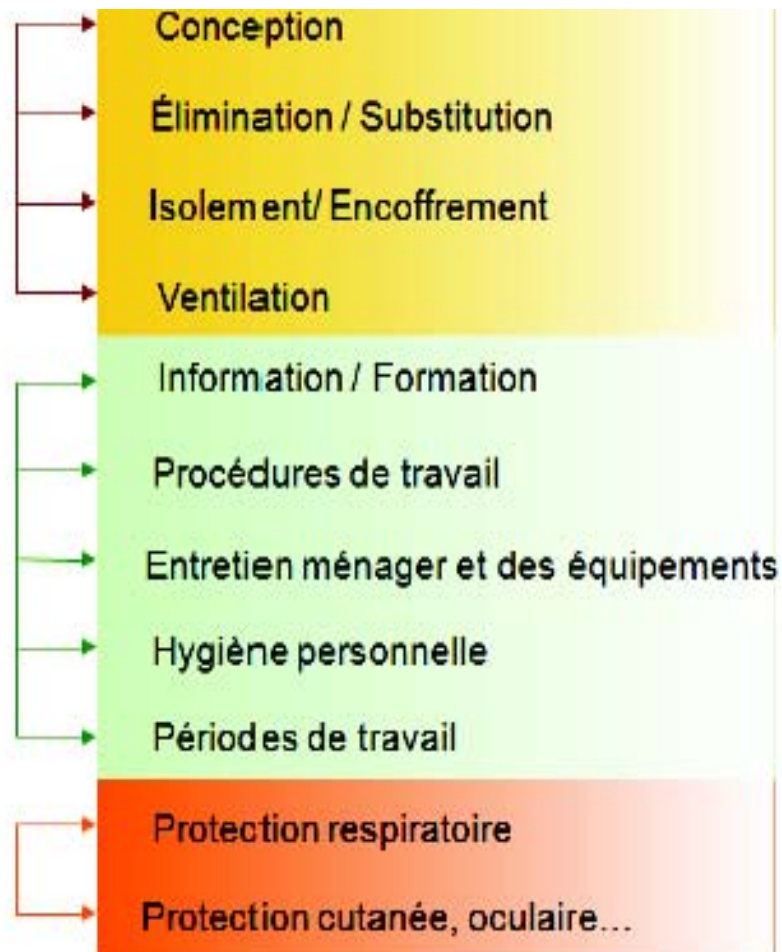
Circonscrire la dispersion des NTC pour éviter une exposition professionnelle

Intervenir sur tous les aspects du travail : installations, procédés, équipements, activités tâches, poste de travail et déplacements des personnes.

Techniques d'ingénierie

Mesures administratives

Équipements de protection individuels



Efficacité

Principe d'application

C'est une **approche préventive basée sur le principe de précaution** qui servi de socle aux réflexions sur la sécurité :

1. **Il n'existe pas, en l'état actuel du droit**, de réglementation particulière applicable à ce domaine,
2. **Les données toxicologiques actuelles**, bien que souvent contradictoires, incitent à s'interroger ...



Limitation ALARA des expositions du personnel et de l'environnement

+

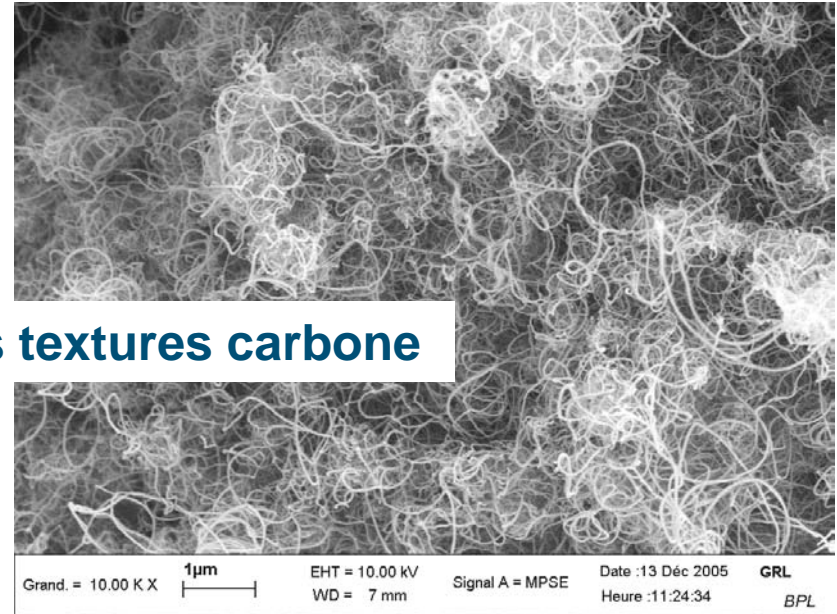
Application des méthodes efficaces pour les gaz

(au regard de la présentation physique des nanoparticules)

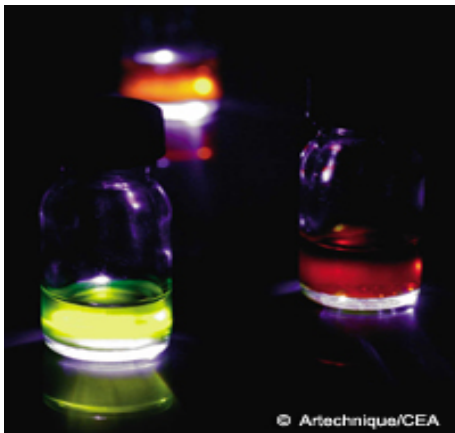
NTC à SPS : Mise en œuvre

2 voies d'enrichissement des textures :

1°- Croissance des NTC dans les textures carbone



2° - Introduction des NTC dans la résine phénolique



Plan de la présentation :

- présentation technique,*
- Prévention des risques*
- présentation des éléments de sécurité ,*
- *présentation des éléments de contrôle,*
- *discussion/ perspective industrialisation.*

NTC à SPS : Présentation technique (1)

1- Croissance des NTC dans les textures carbone

phase actuelle = pré-industrielle

Laboratoire associé : Fourniture d'échantillons de préformes de tissu de carbone aiguilleté (Φ 80, ép 30) contenant des nanofilaments (\cong 20% masse),

Transport en boîte rigide hermétique, individuelle (réutilisée, usage réservé)

Four de densification

Transport en boîte rigide

SPS

Usinage/tour parallèle des préformes densifiées pyrocarbone

Transport en boîte rigide

Four de densification, 2° passage

Transport en boîte rigide

Entreprise associée : essais de freinage des préformes densifiées

phase industrielle

SPS : Croissance des NTC directement dans le four, avant l'infiltration

NTC à SPS : Présentation technique (2)

2 - Introduction des NTC dans la résine phénolique

phase actuelle, pré-industrielle & phase industrielle

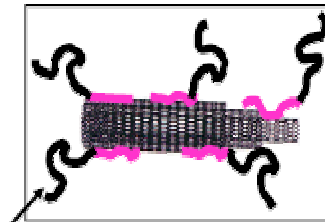
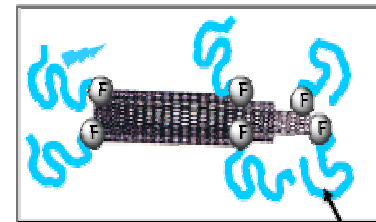
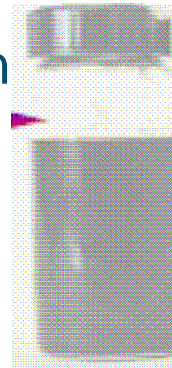
Laboratoire associé : les NTC insolubles naturellement dans la résine phénolique sont «fonctionnalisés» et dispersés dans le support liquide.



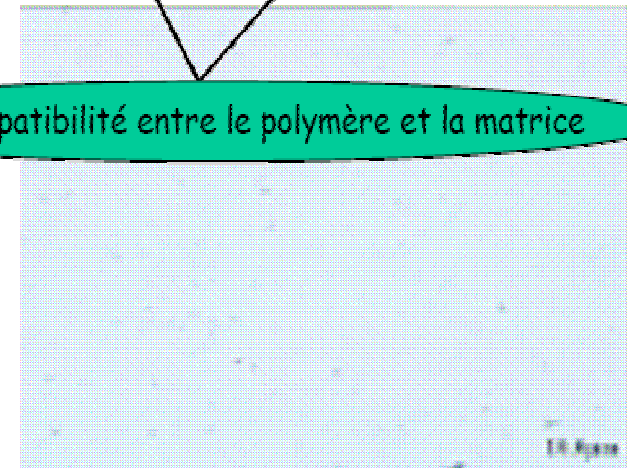
SPS : imprégnation, polymérisation



Fonctionnalisation
covalente
ou non
covalente



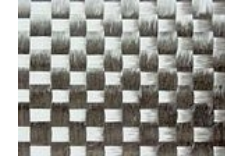
Forte compatibilité entre le polymère et la matrice



Règle de conception, organisation des lieux de travail

- **zones de travail Signalisées**, délimitées et d'accès réservé aux seuls salariés directement concernés,
- **les zones** susceptibles d'exposer aux nano-objets sont **Identifiées et séparées** clairement des zones « propres »,
- **installations d'espace de changement** (*de vestiaires doubles*) d'équipements de protection entre les zones « sans » & les zones « avec » des nano-objets ;
- **sols et les surfaces de travail** (*lisses avec coins arrondis*), régulièrement et soigneusement nettoyés à l'aide de linges humides et d'un aspirateur équipé de filtres à très haute efficacité (*supérieure à H 13*) ;

NTC à SPS - Éléments de sécurité (2) : Croissance des NTC dans les textures carbone




C Définition des éléments de protection = Analyse Préliminaire des risques

- **par observation** aux postes de travail (*Sces : Médical, Sécurité, Production*),
- **en conformité avec les mesures de sécurité** observées au sein du laboratoire associé, pour réaliser la croissance des nano-filaments directement au sein des préformes,
- **en conformité avec les recommandations** de fournisseurs de nano-objets,
- **appuyée sur les résultats de l'expérience** acquise par les fabricants,
- **basée sur les résultats des études** des appareils filtrants et des test comparatifs (EPI) réalisés par le CEA.

⇒ **Rédaction d'un protocole opératoire pour la densification (à SPS) de préforme carbone contenant des nano-filaments de carbone.**



C Protection collective :

- **accès réservé** au seul personnel en charge des opérations,
- **les échantillons** restent **confinés** (*Boîte rigide, hermétique*) lors des opérations de transport,
- **aspiration au niveau de la pointe outil** (*usinage*) + aspiration connectée vers l'extérieur **avec filtrage**. 

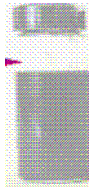
C EPI :

- **combinaison** plastifiée Tyvec, 
- **masque FFP2/FFP3**,
- **2 paires de gants superposés** (nitrile/densification; nitrile+anti-coupure/usinage,
- **lunettes de protection**.

C Hygiène industrielle :

- **nettoyage (*voie humide*)** du poste et des outils de travail, par l'opérateur, après chaque opération,
- **confinement et destruction (*déchets spéciaux*)** des chiffons de nettoyage & EPI.
- pas de nettoyage de la zone de travail par une entreprise extérieure.

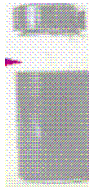
NTC à SPS - Éléments de sécurité (3) : Introduction des NTC dans la résine phénolique



C Définition des éléments de protection :

- **en conformité avec les mesures de sécurité** observées au sein du laboratoire associé,
- **en conformité avec les recommandations** de fournisseurs de nano-objets,
- **appuyée sur les résultats de l'expérience** acquise par les fabricants.
- **basée sur les résultats des études** des appareils filtrants et des test comparatifs (EPI) réalisés par le CEA.

⇒ **Rédaction d'un protocole opératoire sur l'utilisation de particules céramiques de taille nanométriques (< 100nm) dans le cadre du renforcement de résines.**



C Protection collective :

- accès réservé au seul personnel en charge des opérations,
- les manipulations de nanopoudres (pesage - transfert dans un solvant – ajout de la résine) ont été réalisés en espace confiné à savoir dans une Sorbonne.



C EPI :

- combinaison plastifiée Tyvec,
- masque FFP2/3,
- gants de type vinyl superposés.



C Hygiène industrielle :

- nettoyage (*voie humide*) du poste et des outils de travail, par l'opérateur, après chaque opération,
- confinement et destruction (*déchets spéciaux*) des chiffons de nettoyage & EPI.
- pas de nettoyage de la zone de travail par une entreprise extérieure.

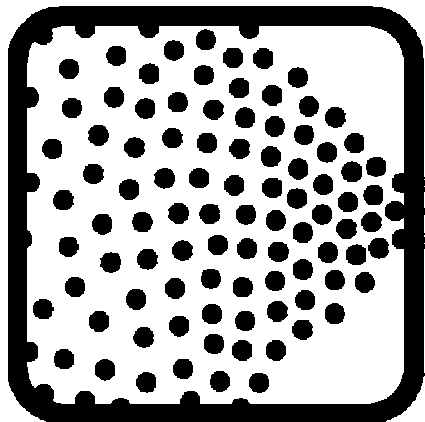
NTC à SPS : Éléments de contrôle

1- Activité infiltration et usinage

Prélèvement et analyse des atmosphères de travail.

2- Activité d'usinage

Disposition de «pastilles» carbone, collantes, pour le recueil par contact des particules de l'atmosphère et analyse en microscopie électronique.



La caractérisation de l'atmosphère de travail a pour but de :

- vérifier l'efficacité des mesures de protection collective,
- assurer une traçabilité des conditions de travail.

NTC à SPS : Assurer une surveillance médicale Traçabilité/Attestation d'exposition (1)

Traçabilité par la rédaction d'une fiche d'exposition sur le modèle de l'attestation d'exposition par un agent ou un procédé cancérogène (*Décret n°2003-1254*).

Fiche de Traçabilité

Travail sur matériaux contenant des nanotubes et/ou nanofibres de carbone

OBJET : - Conserver (*pour chaque opérateur*) les informations concernant les conditions de réalisation des opérations mettant en œuvre des composés dans lesquels sont présent des nanotubes et/ou nanofibres de carbone ;

- Permettre une information des services Sécurité/Environnement et de Santé au Travail.

CONDITION DE REDACTION : Une fiche doit être rédigée pour chaque opérateur et pour chaque tâche réalisée (décrite dans le protocole opératoire).

TRANSMISSION : - La fiche doit accompagner toute la durée de l'opération et à chaque activité un document d'information (*cf modèle joint*) doit être rempli.

- Une fois l'opération (*ou après chaque tâche*) le(s) document(s) doit (*doivent*) être retourné(s) au Service de Santé au Travail.

INTERET : - Acquisition des éléments nécessaires à la rédaction de la Fiche Individuelle d'Exposition ;

- Transmission des éléments nécessaires au choix des modalités de la surveillance médicale.

**NTC à SPS : Assurer une surveillance médicale
Traçabilité/Attestation d'exposition (2)**

FICHE DE TRAÇABILITÉ (feuille 1/2)

- Intitulé de l'activité + numéro de l'OF
- Opérateur : Nom, prénom, N° de badge
- Description succincte de l'opération ou rappel de la place dans le protocole opératoire + rappel du numéro de référence de la note technique d'organisation de l'opération
- date de réalisation de l'opération
- Référence du bâtiment (*bâtiment dans lequel la tâche a été réalisée*)

FICHE DE TRAÇABILITÉ (feuille 2/2)

- Matériaux mis en œuvre (*NTC, tissu, résines ...*) avec leurs références
- Matériels utilisés (*four d'infiltration, machines outils, ...*) avec leurs références
- Durée approximative de l'opération date de réalisation
- Attestation du port des équipements de protection individuelle par l'opérateur = signature du document
- Date de rédaction et signature du rédacteur (*si différent de l'opérateur*)

NTC à SPS : Discussion/perspective industrialisation

(Problématique propre au développement en phase industrielle)

1- Croissance des NTC dans les textures carbone :

- Examen des comptes rendu des analyses de prélèvement d'atmosphère : présence ou non de nano-objets (*phase d'enrichissement en four et usinage*) ;
- le programme d'étude complété par la prise en compte des évènements accidentels afin de disposer des éléments nécessaires pour se positionner sur l'avenir industriel des matériaux formulés à partir de ces nanoparticules de carbone.

-2- Résine phénolique enrichie en NTC.

- La résine sera «renforcée» en nano particules par une structure extérieure, avant d'être envoyée à SPS : vérifier les procédures SSE lors de l'enrichissement ;
- Examen des comptes rendu des analyses de prélèvement d'atmosphère : présence ou non de nano-objets (*phase d'usinage*).

3- Validation SSE de la filière traitement des déchets.

Pièces annexes

C La théorie de la filtration.

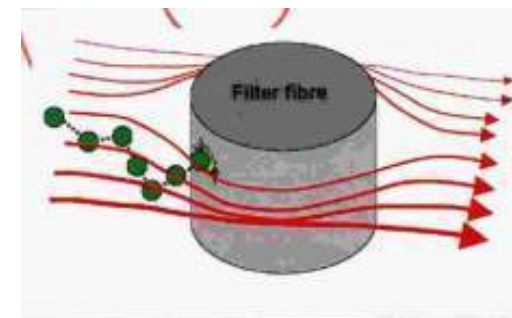
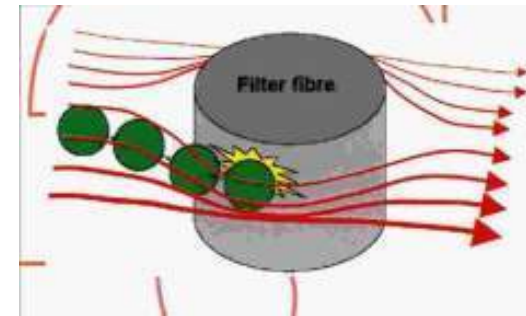
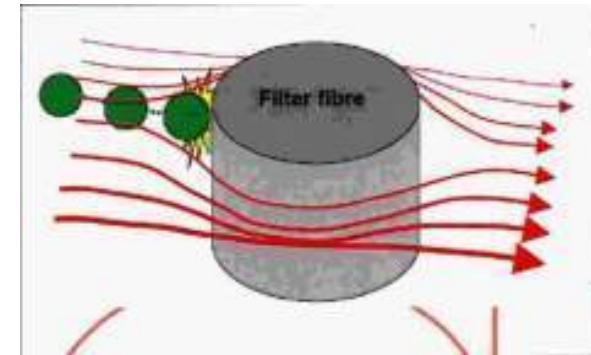
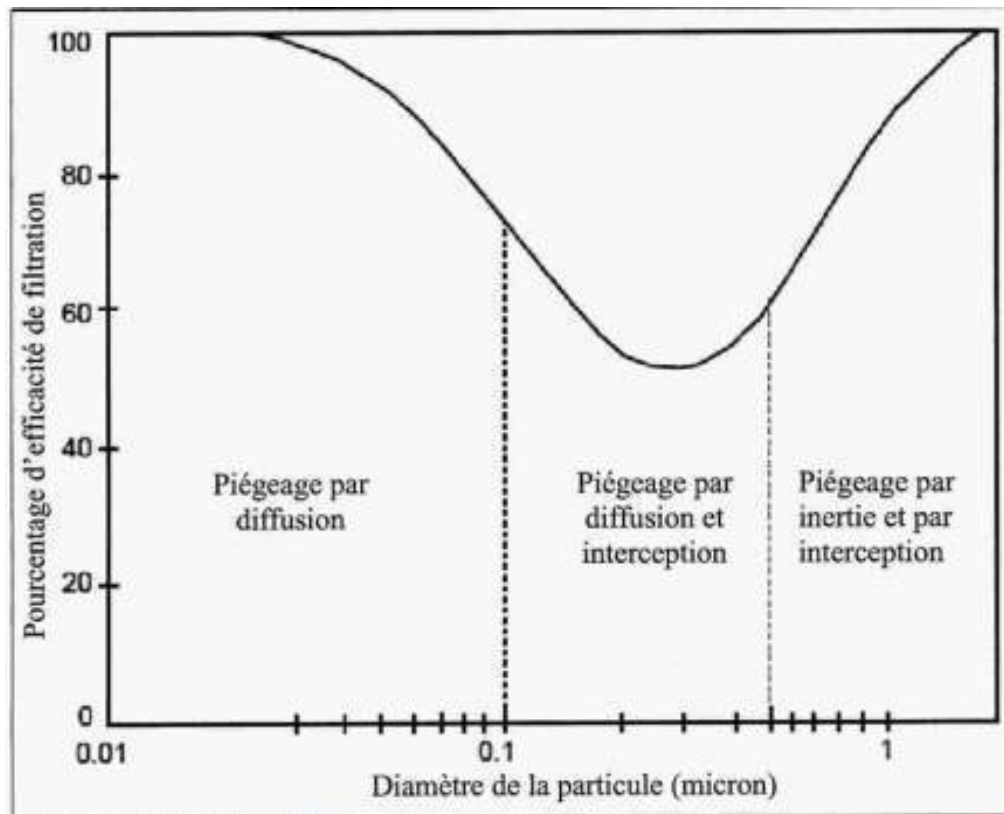
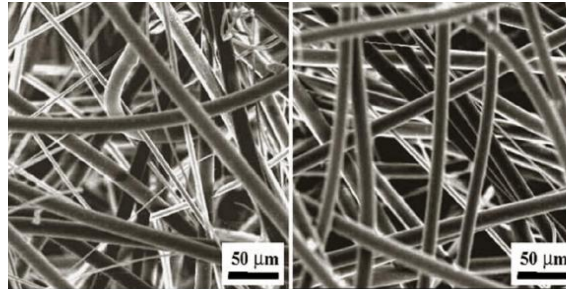
C Méthodes des tests & résultats des tests d'efficacité :

- de medias filtrants
- des filtres, des masques,
- de cartouches de masques
- gants et tenues de protection

C bibliographie.



La théorie de la filtration



Méthodes des tests & résultats des tests d'efficacité de medias filtrants

Résultats des tests d'efficacité de filtration de medias filtrant pour les nanoparticules de carbone (10/100nm)

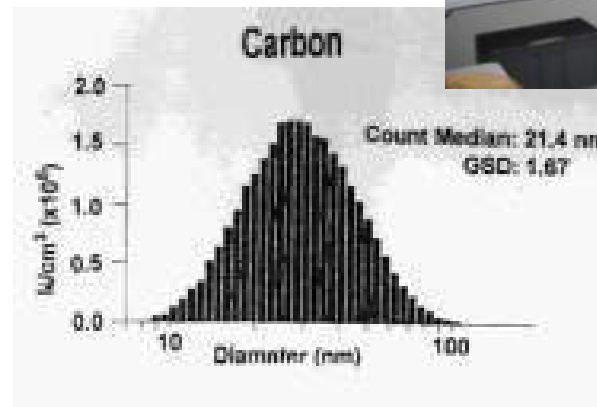
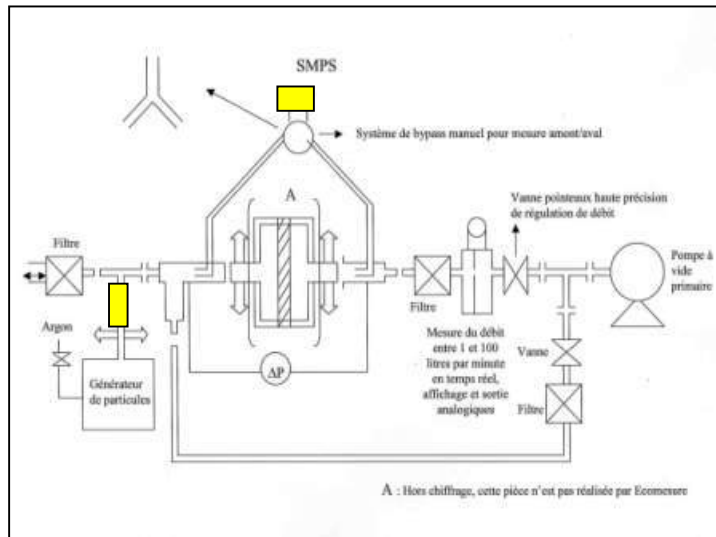
Vitesse du flux : 6.9 cm/s (55 l/min)	1ère distribution centrée sur un diamètre de 30 nm	Seconde distribution centrée sur un diamètre de 80 nm
filtres APA	< 0,05 %	< 0,02 %
filtres Environnement	< 0.002 %	< 0.004%
Filtre 85 g/m ²	< 0.6%	< 0.3%
FiltreA700G U15	< 0.0003%	< 0,0002%
Filtrer TRA600G H14	< 0. 0007%	< 0.0005%
Filtre TRA650G H14	< 0.0008%	< 0.0006%

Conclusion:

1. **Tous les filtres testés sont également efficaces pour les petites particules,**
2. **Pas de rebond thermique détecté au dessus de 10 nm.**

Méthodes des tests & résultats des tests d'efficacité des filtres, des masques,

Méthode de tests des filtres et masques au CEA Grenoble



Le flux d'air de 1 à 110 L/min (respiration humaine de l'ordre de 30 L/min) est généré par dépression en aval du media à tester. è représentatif des conditions d'utilisation.

Méthodes des tests & résultats des tests d'efficacité de cartouches de masques

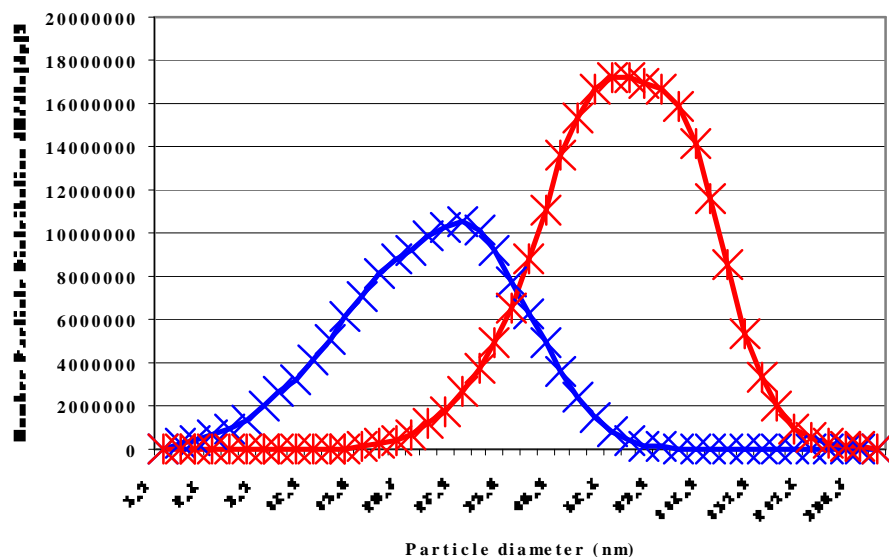
Résultats des tests d'efficacité de filtration de cartouches de masques (30-80nm)

Flux d'air de 55 L/mn

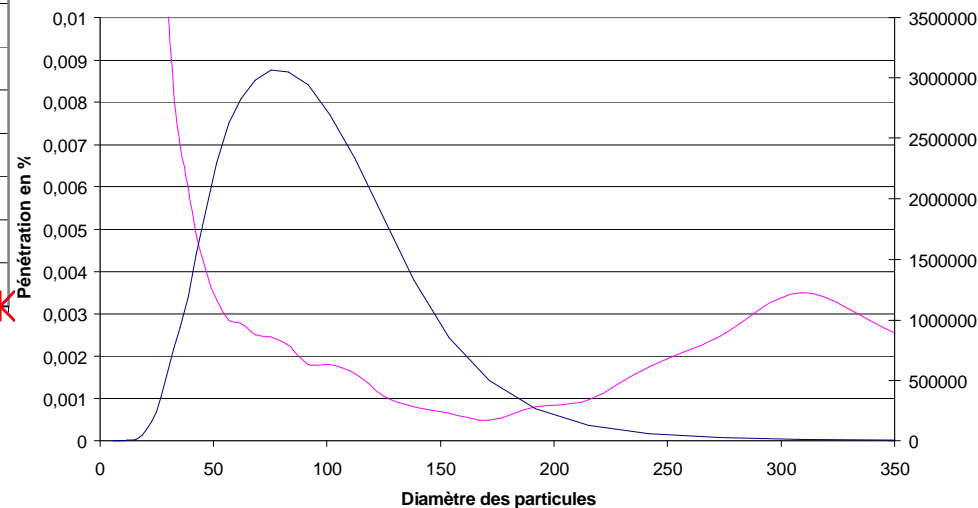
Diametre de particules	30 nm	80 nm
Pénétration maximale	<0.0006%	<0.0002%



Number particle distributions
Carbon aerosol generator - 55l/mn - Ar1A1SC999 & Ar1A2,5S C10



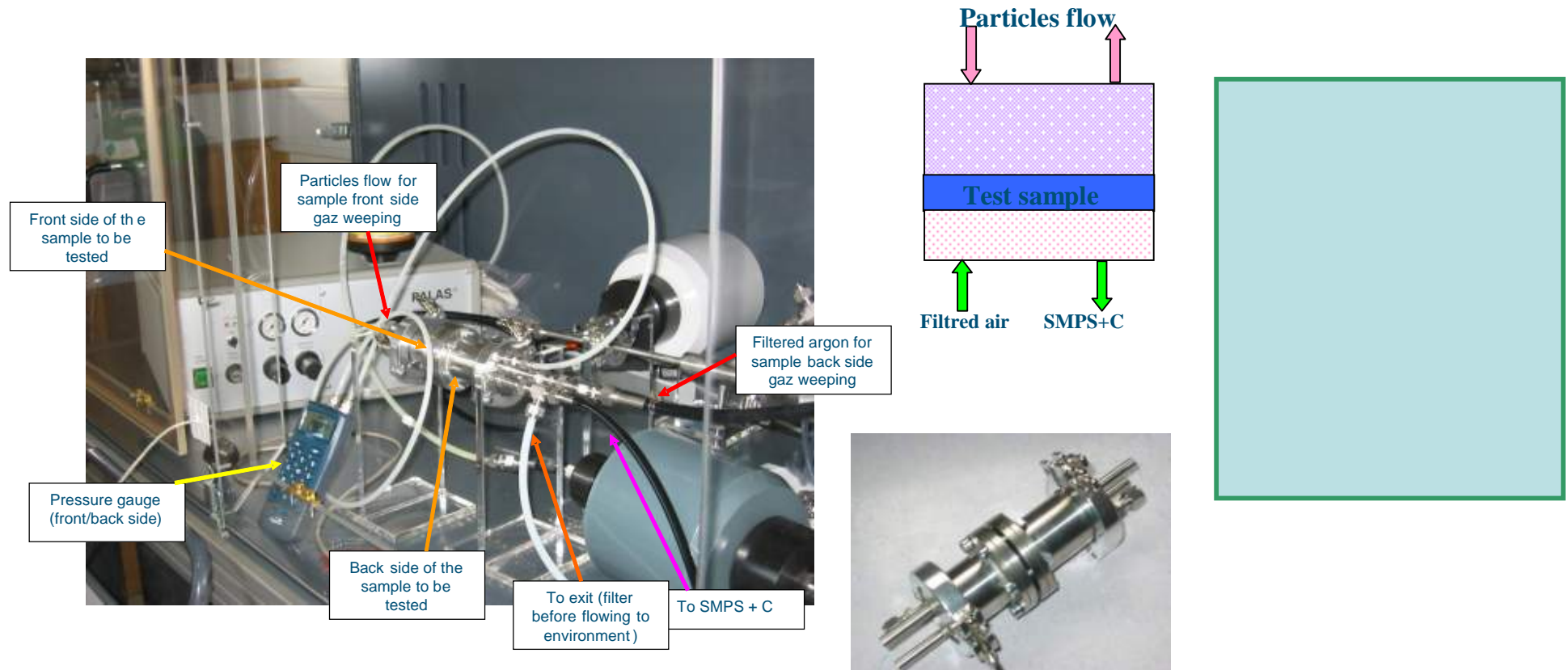
Efficacité de filtration des cartouche Protector TF230 (FPP3)
Particules de carbone 30nm



Conclusions : Idem que pour les filtres

Méthodes des tests & résultats des tests d'efficacité gants et tenues de protection

Méthode de test des gants et tenues de protection



On maintient une concentration de nanoparticules dans la cellule amont. Une différence de pression de l'ordre de 20 g/cm² simule un contact nanoparticules / gant ou tenue de protection. Les particules qui passent au travers du media par diffusion sont détectées par SMPS dans la partie avale de la cellule.

Méthode dérivée de la "Through-diffusion" method standards NF EN 374 and NF EN ISO 6529).

Résultats des tests d'efficacité de filtration des gants pour des nanoparticules de carbone (10-100nm) : Résultats à 80 nm.

Matériau	Epaisseur	flux des particules (part/min)	Coefficient de diffusion (m²/s)
Nitrile Purple Kimberley Clark	100 µm	28 500	3,18e-08
Latex BAG Piercan	650 µm	21 000	1,26e-08
Latex PFE Kimberley Clark	150 µm	7 500	9,38e-08
Neoprene 420 Mappa	700 µm	12 000	1,00e-08
Vinyl DAK Technical CEA	150 µm	6 000	1,52e-07

A 30 nm la pénétration des particules est non mesurable. Même comportement que les filtres.

Résultats des tests d'efficacité de filtration des vêtements pour des nanoparticules de carbone (30-80nm).

	Epaisseur en microns	Flux de particules de 30 nm (Particules/min)	Coefficient de diffusion en m ² /s Particules de 30 nm	Flux de particules de 80 nm (Particules/min)	Coefficient de diffusion en m ² /s Particules de 80 nm
Blouse coton CEA Grenoble	650	9,65e+08	7,00e-03	1,29e+09	9,38e-03
Combinaison "Best Body Plus"	320	1,87e+09	6,68e-03	2,88e+08	1,03e-03
Combinaison Tychem	210	1,22e+08	2,86e-04	1,22+08	2,86e-04
Combinaison Tyvek	115	2,55+08	4,27e-04	6,91e+07	1,16e-04

bibliographie

- **Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail** ; « Les nanomatériaux, Sécurité au travail • Avis de l'Afsset,
 - Rapport d'expertise collective,
 - Annexes ».

Avis relatif aux « nanomatériaux et à la sécurité au travail » - Saisine Afsset n° 2006/006 - Maisons-Alfort, le 11 juillet 2008

-**Conseil Économique et Social** : « *les nanotechnologies* » Avis présenté par M. Alain Obadia au nom de la section des activités productives, de la recherche et de la technologie - Séance des 24 et 25 juin, Paris 2008.

- **Commission Européenne** ; Communication de la Commission « Vers une stratégie européenne en faveur des nanotechnologies » - Office des publications officielles des Communautés européennes, Luxembourg 2004

- **Commission de l'éthique de la science et de la technologie** ; « Éthique et nanotechnologies : se donner les moyens d'agir » Avis adopté à la 25e réunion de la Commission de l'éthique de la science et de la technologie - Québec, le 14 juin 2006

- **Institut National de Recherche et de Sécurité** : « Les nanomatériaux, un enjeu majeur pour la santé au travail ? » – sous la direction de Benoît Hervé-Bazin.- Avis d'expert - EDP sciences 2007.
- **Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST)** : Les nanoparticules - Connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en santé et en sécurité du travail rapport R455 - Québec - mars 2006.
- Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST)** : Études et recherches rapport R-558 : Les effets sur la santé reliés aux nanoparticules 2e édition (avril 2008) - Québec - avril 2008.
- Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST)** ; « Les effets sur la santé reliés aux nanoparticules », 2e édition - Québec avril 2008.
- Ministère de l'Écologie et du Développement Durable ; comité de la prévention et de la précaution** : « *nanotechnologies, nanoparticules - quels dangers, quels risques ?* » - Paris, mai 2006.
- Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (OPECST)** : « Les nanotechnologies : risques potentiels, enjeux éthiques » Compte rendu de l'audition publique du mardi 7 novembre 2006 ; *Assemblée nationale – salle 4325* - Paris 2006.
- **U.S. Environmental Protection Agency** : “*Nanotechnology White Pape*”, february 2007.