

# Nanoris : étude des risques d'explosion liés à la production et l'utilisation de nanoparticules

Jacques Bouillard, Alexis Vignes

► **To cite this version:**

Jacques Bouillard, Alexis Vignes. Nanoris : étude des risques d'explosion liés à la production et l'utilisation de nanoparticules. Rapport Scientifique INERIS, 2009, 2008-2009, pp.63-65. ineris-01869249

**HAL Id: ineris-01869249**

**<https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-01869249>**

Submitted on 6 Sep 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Nanoris : étude des risques d'explosion liés à la production et l'utilisation de nanoparticules

{ J. Bouillard, A. Vignes }

Depuis plusieurs années, nombre d'applications industrielles impliquant des nanomatériaux ont vu le jour mais les connaissances relatives aux dangers de ces nouveaux matériaux sont actuellement restreintes. Le développement de ces nouveaux produits ne peut se poursuivre sans une évaluation approfondie des risques pour l'environnement et au poste de travail. La toxicité potentielle de ces nouveaux matériaux est souvent mise en avant. Mais les risques d'incendie et d'explosion ne doivent pas être négligés. Centrées sur les poudres de taille micrométrique, les données de la littérature ne permettaient pas, d'évaluer la probabilité et la gravité d'une explosion de nanopoudres. La sensibilité à l'inflammation et la sévérité d'explosion de nanomatériaux pulvérulents typiques ont pu être évaluées par ce projet, ainsi que la validité des appareillages et procédures standards. Enfin, la méthodologie adoptée, afin d'évaluer les risques d'inflammation et d'explosion d'une installation de production de nanopoudres et de sécuriser au mieux la santé des travailleurs exposés aux nanoparticules, a été illustrée des exemples ciblés. Cette démarche pourra servir de base à de analyses de risques concernant les produits nanostructurés.

Les nanoparticules sont des particules ou structures dont la taille se mesure en nanomètres (1-1 000). Ces particules, lorsqu'elles participent à la constitution d'un matériau en améliorent les performances ou lui confèrent des propriétés nouvelles. Les applications des nanoparticules sont très diverses : création de filtres antipollution plus sélectifs, de composants électroniques plus fiables, de plasti-

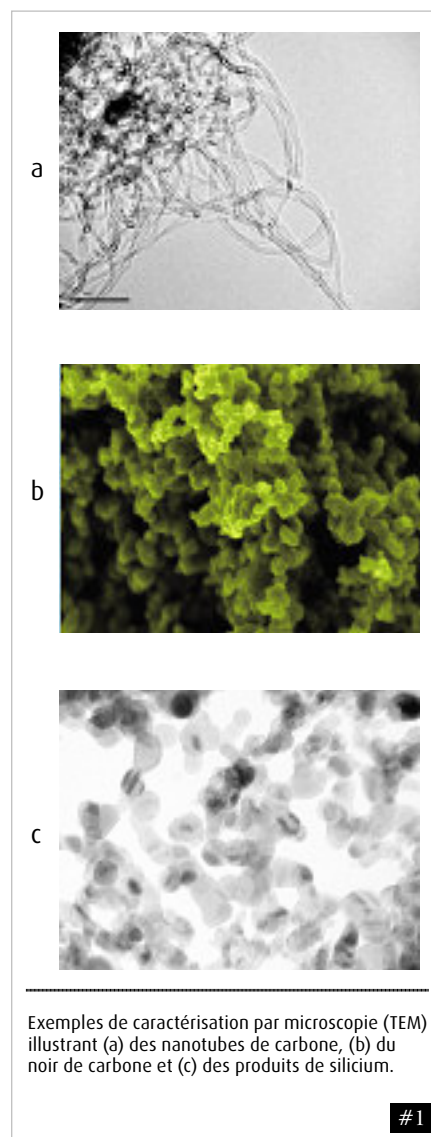
ques ou de pneumatiques plus résistants, de nouveaux catalyseurs, de nouveaux vecteurs pharmaceutiques... Ces matériaux ont donc un caractère transversal et représentent les « matières premières » émergentes au début du XXI<sup>e</sup> siècle. Or, notre connaissance reste limitée sur les effets potentiels de ces nouveaux matériaux sur la santé ou sur leur caractère inflammable et explosif. Pour ces matériaux, le rapport surface/volume est très important, leur conférant une capacité d'échange et une réactivité exceptionnelles. Pour un développement durable et responsable de ces technologies, les risques toxicologiques et réactionnels doivent être évalués afin de pouvoir ensuite proposer des moyens de prévention.

Les objectifs généraux de ce projet de recherche ont consisté à acquérir une meilleure compréhension des phénomènes d'inflammation et d'explosivité associés à ces produits pour mieux appréhender les risques accidentels.

Dans un premier temps, un choix de nanoparticules type et représentatif des enjeux industriels a été formulé en collaboration avec nos partenaires européens. Ensuite, les paramètres d'inflammation et de sensibilité-sévérité d'explosion de ces particules ont été caractérisés en utilisant les techniques actuelles développées pour les micropoudres.

## Le projet national Nanoris couplé au projet Européen Nanosafe2

Le programme NANORIS représente la contribution de l'INERIS au programme intégré européen NANOSAFE 2 coordonné par le CEA



Exemples de caractérisation par microscopie (TEM) illustrant (a) des nanotubes de carbone, (b) du noir de carbone et (c) des produits de silicium.

#1

## RÉFÉRENCES

[1] Vignes A., Traore M., Perrin L., Dufaud O., Bouillard J., Thomas D. *Nano vs Micro: Estimation and Modelling of the Dust Explosion Sensitivity and Severity*, 12<sup>th</sup> International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, Edinburgh, Scotland, 22-24 May 2007, IChemE SYMPOSIUM SERIES N°153, paper 118.

[2] Vignes A., *Évaluation de l'inflammabilité et de l'explosivité des nanopoudres : une démarche essentielle pour la maîtrise des risques*. Génèdes Procédés, Université de Nancy-INPL Doctorat (2008).

[3] Dufaud O., Traore M., Vignes A., Perrin L., Chazelet S., Bouillard J., Thomas D. *Aluminium dusts explosions: does particle size matter?*, Risk, Reliability and Societal Safety-ESREL 2007, Stavenger, Norway, Vol 2, 2003-2009, Ed Taylor & Francis group, London, ISBN 978-0-415-44756-7.

[4] Bouillard J., Vignes A. *Explosion risks from nanomaterials*, Congrès International NANOSAFE 2008, 3-7 Novembre 2008.

[5] Vignes A., Dufaud O., Perrin L., Thomas D., Bouillard J. *Thermokinetic study of carbon nanotube combustion*, Chemical Engineering Science (2009).

[6] Munoz F., Vignes A., Perrin L., Dufaud O., Laurent A., Thomas D., Bouillard J. *Comment assurer la sécurité d'un laboratoire utilisant des nanoparticules ?* 11<sup>e</sup> Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 9-11 octobre 2007, Saint-Étienne, *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Numéro 96 - 2007, Papier 117, ISBN 2-910239-70-5, Ed. SFGP, Paris, France.

[7] Eckhoff R. K: *Understanding Dust Explosions : The role of Powder Science and Technology*, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, Volume 22, Issue 1, January 2009, p. 105-116.

et impliquant 24 partenaires européens. Les objectifs du projet Nanoris ont été :

- d'évaluer les techniques et méthodologies courantes de caractérisation d'inflammation et de sensibilité-sévérité de nanopoudres préalablement choisies et représentatives des enjeux de l'industrie européenne ;
- de proposer des recommandations et des axes de développement quant aux limitations observées des techniques et méthodologies actuellement utilisées lorsqu'elles ne sont plus applicables aux nanopoudres ;
- de proposer de nouvelles méthodologies d'analyse de risques basées sur les nouvelles données de caractérisation expérimentale, recueillies dans ce programme.

Dans le cadre de ce projet, le noir de carbone de surface spécifique variable comprise entre 9 m<sup>2</sup>/g et 1000 m<sup>2</sup>/g, les nanotubes de carbone (NTC) d'une surface spécifique voisine de 200 m<sup>2</sup>/g, les nanoparticules d'aluminium, de silices et d'oxydes de titane ont été choisies de par leur importance industrielle et stratégique.

### Caractérisation physicochimique des nanoparticules

Ces particules choisies ont été caractérisées physiquement par microscopie électronique à balayage et à transmission (MEB et TEM) (figure 1), par diffraction laser et par spectroscopie à corrélation de photon, ce qui a permis de déterminer les caractéristiques granulométriques des nanoparticules. Une *caractérisation BET* a permis de déterminer les surfaces spécifiques des nanoparticules. La mesure du potentiel Zeta a permis de mettre en évidence les charges électrostatiques des nanoparticules. Ces particules ont aussi été caractérisées chimiquement par microanalyse RX, diffraction RX, spectroscopie à fluorescence X (caractérisation de la composition chimique), spectroscopie Raman, spectroscopie photo-électronique RX, et par spectroscopie infrarouge.

### Caractérisation de l'explosivité des nanoparticules

Les explosions de pulvérulents sont couramment évaluées en utilisant un paramètre d'explosion qui dépend de la vitesse en montée de pression lors de l'explosion. Ce paramètre  $K_{st}$  qui décrit la sévérité de l'ex-

plosion, est défini par  $K_{st} = (dp/dt)_{max} \cdot V^{1/3}$ . Les résultats des mesures des paramètres de sécurité pour les nanopoudres testées sont résumés dans le tableau 1. La pression maximale pour les MWNTs (« Multi wall carbon Nanotubes »), composé non greffé et Graphistrength (composé greffé avec des copolymères) est de l'ordre de 6.6 à 7.3 bars, et la vitesse de montée en pression variant de 227 à 386 bar/s avec un index  $K_{st}$  varie de 62 à 105. La classe d'explosivité de ce type de poudre est considérée comme faible (classe St1). Il en est de même pour les noirs de carbone étudiés (Corax N115, Corax N550, Thermal Black N990 et le Printex).

Pour l'aluminium, les pressions d'explosion sont plus importantes, variant de 8.3 bars pour les particules ALEX à 9.5 bars pour les autres nanoparticules, avec une énergie minimale d'inflammation inférieure à 1-8 mJ. Ceci vient contraster avec les résultats obtenus avec les matériaux carbonés pour lesquels l'énergie minimale d'inflammation est supérieure à 1 J. Pour les nanopoudres d'aluminium de 100 et 200 nm, l'explosion peut devenir très violente avec un index d'explosion  $K_{st}$  variant de 365 à 675. Ces résultats peuvent être comparés avec la sévérité de l'explosion de l'hydrogène. Nos résultats suggèrent donc que les nanoparticules d'aluminium pourraient exploser de façon plus violente que l'hydrogène, gaz bien connu pour sa capacité à détoner.

Il apparaît donc que certaines nanoparticules pourraient détoner dans certaines conditions (rappelons que la détonation est définie comme une explosion supersonique alors que la déflagration est définie comme une explosion subsonique). Ces résultats sont de grande importance pour cette technologie émergente car de nouveaux moyens de protection devront être proposés afin de réduire ces risques [1, 2, 3, 4].

Une caractérisation des données thermocinétiques utilisées pour l'évaluation du risque d'autoéchauffement de nanotubes de carbone et de nanopoudres d'aluminium (basée sur les méthodes de Frank-Kamenetzki ou de Semenov a permis de montrer que plus le matériau est nanostructuré, plus il est sensible à la combustion et à l'explosion. À noter que cette réactivité n'est pas seulement fonction de la surface spécifique mais aussi de l'énergie

d'activation de la réaction carbone-oxygène ou métal-oxygène, qui diminue avec une augmentation de la surface spécifique [5]. Ces données ont été ensuite utilisées dans une approche systémique d'analyse des risques, où le risque est classé sous trois rubriques d'intensité croissante : faible, médian et important. Pour chacune de ces classes, des mesures de prévention et de protection adéquates doivent être définies et mises en place [6].

### Conclusions et perspectives

Nous avons évalué les méthodologies actuelles de caractérisation des paramètres d'explosion et d'inflammabilité et souligné leurs limitations quant à leur utilisation pour les nanopoudres. En particulier, nous avons souligné que l'existence d'agglomérats pouvait nous faire sous-estimer les caractéristiques d'explosion et d'inflammation des nanopoudres évaluées à l'aide d'outils conçus pour les micropoudres. Nous avons montré que pour beaucoup de tests normalisés, les particules sont, au préalable, temporairement stockées et, de ce fait s'agglomèrent. Il est ensuite très difficile de les désagglomérer lors du test proprement dit. Cet effet est mineur pour les microparticules mais devient important pour les nanoparticules. Les résultats obtenus avec ces tests peuvent donc conduire à une

sous-estimation des paramètres de sécurité. Un effort majeur serait à faire dans la conception de nouveaux instruments qui permettrait une meilleure dispersion de ces nanopoudres en raison de leur forte capacité d'agglomération. Afin d'éviter tout contact des opérateurs avec les nanoparticules, de nouveaux appareils de mesure d'énergie minimale d'inflammation (EMI), de comportement au choc et de mesure de résistance électrique ont été développés. Ceux-ci entrent actuellement dans une phase de validation et de comparaison avec d'autres instruments afin de pouvoir être normalisés ultérieurement. De nouveaux axes de développement pour permettre une meilleure maîtrise des risques associés à la production et l'utilisation de nanoparticules sont déjà perceptibles :

- compréhension des phénomènes d'agglomération avec en particulier une méthodologie de mesure de l'énergie d'agglomération pouvant servir à la construction d'une échelle de risque [7] ;
- compréhension de la transition déflagration/détonation des nanoparticules ;
- conception et mise en œuvre de nouveaux outils plus compacts, utilisant moins de produits et assurant une meilleure homogénéité et répartition de ces produits sous formes primaires.

	Noirs de Carbone				Nanotubes de Carbone		Aluminium		
	THERMAL BACK N990	CORAX N550	CORAX N115	PRINTEX XE2	(MWNT-1)	(Graphistrength)	100 nm	200 nm	Alex
Énergie Minimale d'Inflammation (EMI)	> 1 J	> 1 J	> 1 J	> 1 J	> 1 J	> 1 J	< 1 mJ	7 mJ	8 mJ
Température d'inflammation en nuage (°C)	> 900	> 900	780	810	-	-	-	-	-
Température d'inflammation en couche (°C)	-	-	-	-	> 400	-	-	-	-
Concentration minimale d'explosion (g/m <sup>3</sup> )	60	60	60	60	45	45	30	30	60
Pression maximale d'explosion P <sub>max</sub> (bar)	6.7	7.5	7.7	7.2	6.6	7.3	8.2	9.5	8.3
Montée de pression maximale (dp/dt) <sub>max</sub> (bar/s)	240	503	326	343	227	386	1 340	2 480	933
Kst (m.bar/s)	65	137	88	93	62	105	364	673	253
Explosivité Classe (St 0 à St 3)	St1	St1	St1	St1	St1	St1	St3	St3	St2

Tableau 1 : Principaux paramètres de sécurité pour les noirs de carbone, les nanotubes de carbone et l'aluminium.

### ABSTRACT

In industrial and research fields, nanomaterials provide a growing interest that is leading to many new industrial applications for the last few years. Knowledge about the hazards related to these new materials is nevertheless currently limited. As safe nanomaterial production cannot be permitted without a thorough evaluation of environmental and occupational hazards, risks associated with these materials have to be fully evaluated. Potential toxicity of nanoparticles often comes in the foremind of safety engineers. However, dust fire and explosion should not be neglected when the dusts are combustible. So far, literature studies concerning the evaluation of explosion and flammability risks of powders were essentially carried out on micron-sized materials and did not enable in fact the evaluation of fire and explosion risk probabilities and gravities of nanosized powders. The main goal of this work is to study explosion and ignition risks related to nanopowders. In particular, the evaluation of the explosion sensitivity and severity of typical nanomaterials (carbon blacks, carbon nanotubes, aluminium) has been studied as well as the validity of the existing analytical and methodological tools designed to evaluate dust ignition and explosion hazards. It was found that agglomeration of nanoparticles can significantly modify the explosive behaviour of nanopowders, thus leading us to reconsider the actual protocols for the measurement of safety parameters. It is proposed that new instruments allowing a better dispersion should be designed to properly evaluate explosion risks from these nanomaterials.