EVALUATION DES RISQUES POUR L'OPÉRATEUR AU COURS D'ESSAIS D'EXPLOSIVITÉ DE NANOPOUDRES EN LABORATOIRE

E. Bouhoulle*[1], T. Sinaba[1], R. Laruelle[1], M. Dalle[2], O. Aguerre-Chariol[2], H. Breulet[1], O. Le Bihan*[2]
[1]Institut Scientifique de Service Public, 4000 Liège, Belgique
[2]INERIS, Verneuil-en-Halatte, France.
* el.bouhoulle@issep.be, olivier.le-bihan@ineris.fr

TITLE
Risk assessment for the operator during nanopowders explosion severity tests in a laboratory

RESUME
Une évaluation qualitative des risques a été réalisée par control banding avec CB Nanotool et StoffenManager Nano au cours d'essais d'explosivité de nanopoudres carbonées. L'exposition de l'opérateur a également été mesurée. Les résultats ont permis d'identifier quelques sources potentielles d'émission de NMx. Ils ont aussi montré que la barrière dynamique générée par l'aspiration de la sorbonne pouvait être temporairement affaiblie lors de la dépressurisation de la sphère. La comparaison des risques estimés avec les mesures a permis d'évaluer la pertinence des deux outils d'évaluation graduée des risques utilisés.

ABSTRACT
A qualitative risk assessment was performed by control banding with CB Nanotool and StoffenManager Nano during explosiveness testing of carbon black and MWCNT. Exposure of the operator was also measured. The results enabled to highlight a few sources of nanomaterials emission during the tests. It led also to the finding that the dynamic barrier provided by the local exhaust ventilation system can be temporarily weakened during overpressure events. Comparison of the measurements with the risk assessment results enabled to assess the relevance of the two control banding tools.

MOTS-CLES / KEYWORDS
Risques, exposition, nanopoudre, control banding / risks, exposure, nanopowder, control banding

Le projet NANOGRA a pour but une évaluation pluridisciplinaire des risques pour la sécurité et la santé des travailleurs ainsi que pour l'environnement posés par des nanomatériaux (NMx) parmi les plus utilisés/commercialisés par les industriels wallons (Belgique) : les nanotubes de carbone (NTC), le noir de carbone (NC), le dioxyde de titane et l'oxyde d'aluminium. L'analyse des risques pour la santé humaine a été réalisée par approche graduée des risques et s'est limitée aux essais de sensibilité à l'explosion et d'écotoxicité mené dans le cadre du projet. Dans cet article, seuls sont rapportés les résultats relatifs à l'exposition de l'opérateur lors d'essais de sensibilité à l'explosion de nanopoudres (NP) carbonées.

1. AMÉNAGEMENT D'UN NOUVEAU LABORATOIRE DÉDIÉ À L'ÉTUDE DE L'EXPLOSIVITÉ DE NANOPOUDRES

Dans le cadre de ses missions de service public, l'ISSeP a aménagé un laboratoire afin d'évaluer les risques inhérents à la production et à l'utilisation de NP explosives en milieu industriel. Un des essais consiste à déterminer la sensibilité à l'explosion en sphère de 20L, caractérisée par la pression maximale atteinte (Pmax) et la vitesse maximale de montée en pression (dP/dt max).

Lors de la conception du laboratoire, toutes les mesures de protection collective et individuelle ont été prises pour limiter l'exposition des agents ainsi qu'éviter la dissémination de NP dans l'environnement. Le laboratoire est équipé d'une hotte de laboratoire autonome qui instaure une dépression dans le sas d'accès au laboratoire et dans la zone d'activité de celui-ci. La sorbonne comporte 3 filtres d'extraction (un F7 et deux HEPA H14) assurant la filtration de l'air du local avant rejet à l'extérieur. Le renouvellement de l'air est assuré par une centrale, située dans le grand hall adjacent, qui comporte deux filtres (F7 et E10). L'accès à la zone de travail se fait par un sas où se trouvent les équipements de protection individuelle (EPI). Ceux-ci comportent une combinaison complète Tyvek, un masque complet équipé de filtres FFP3, des chaussures de sécurité dissipatrices ESD et de gants en nitrile.

2. ÉVALUATION GRADUÉE DES RISQUES

Les outils d'approche graduée des risques, aussi dits de « *control banding* (CB) », CB Nanotool (Paik *et al*, 2008 ; Zalk *et al*, 2010) et StoffenManager Nano (Van Duuren-Stuurman *et al*, 2012) ont été conçus pour aider les utilisateurs de NMx à réaliser une première évaluation des risques de leurs activités et à adapter les mesures de contrôle le cas échéant. L'approche consiste à combiner plusieurs niveaux de danger et d'exposition en différents niveaux de risques (4 pour CB Nanotool ; 3 pour StoffenManager Nano) afin d'orienter les mesures de protection des travailleurs. Les avantages majeurs de ces outils sont d'être applicables à des substances dont les paramètres de danger et d'exposition ne sont pas bien connus, grâce à une méthodologie simplifiée, utilisable par des experts comme des non-experts.

Ces deux outils de CB ont été appliqués aux essais d'explosivité menés sur le NC N990 (SkySpring Nanomaterials) et les NTC NC7000^{TM} (Nanocyl) (Tableau 1). Dans l'hypothèse d'une fréquence d'essais annuelle, le niveau de risque estimé par les deux outils ne coïncide pas. StoffenManager Nano évalue dans ce cas le risque au niveau minimal pour le NC, et au niveau maximal pour les NTC, tandis que CB Nanotool estime le risque comme moyen pour les deux NMx. Pour une fréquence mensuelle, les deux outils évaluent le niveau de risque au plus élevé pour les NTC et comme moyen pour le NC. L'outil StoffenManager Nano n'est pas discriminant pour les fibres, qu'il classe automatiquement au niveau de risque maximal.

Tableau 1 : Résultats de l'évaluation graduée des risques

Nanopoudre	**CB Nanotool v2.0**		**Stoffen-Manager Nano 1.0**	
	Fréquence annuelle	Fréquence mensuelle	Fréquence annuelle	Fréquence mensuelle
Noir de carbone (N990)	RL2 Risque moyen	RL2 Risque moyen	III Risque faible	II Risque moyen
NTC (NC7000^{TM})	RL2 Risque moyen	RL3 Risque élevé	I Risque élevé	I Risque élevé

Certains paramètres influencent de façon importante le niveau de risque évalué, comme la pulvérulence ou la réactivité de surface des produits. Pourtant ces paramètres sont rarement renseignés dans les fiches de données de sécurité (SDS) ou documentés dans la littérature à l'heure actuelle. Cette faible disponibilité de certains paramètres augmente les incertitudes sur les évaluations de risques, et par conséquent tend à surévaluer les mesures à appliquer en vertu du principe de précaution. Il convient dès lors d'être conscients de ces limites lors de l'utilisation des outils de CB. Il est également essentiel de poursuivre l'étude des propriétés, et en particulier de la pulvérulence, des nanomatériaux mis sur le marché afin de mieux connaître les risques potentiels liés à leur utilisation.

3. MESURE DE L'EXPOSITION LORS DES ESSAIS DE SENSIBILITÉ À L'EXPLOSION

Afin d'évaluer la pertinence des évaluations réalisées par CB, une campagne de mesure de la concentration en NP dans l'air du laboratoire au cours d'essais a été réalisée en octobre 2017 (Figure 1 (a)). Différents appareillages ont été utilisés pour mesurer les concentrations en nombre de particules à proximité de l'opérateur ainsi que les concentrations de fond : un CPC (*Condensation Particle Counter*, TSI 3007) à proximité et un CPC pour la concentration de fond (TSI 3007), un Disc Mini (TOPAS) à proximité et un SMPS *(Scanning Mobility Particle Sizer*, Nanoscan TSI 3910*)* pour la concentration de fond. Des prélèvements pour microscopie électronique à transmission (MET) ont également été réalisés par grille MPS (*Mini Particle Sampler*, ECOMESURE) placées sur l'opérateur afin de vérifier la nature des particules auxquelles il est exposé (Figure 1 (b)). La méthodologie utilisée était basée sur les recommandations générales pour l'évaluation de l'exposition (INERIS - CEA - INRS, 2012) et un mode opératoire facile d'utilisation pour les prélèvements sur filtres (Bressot *et al*, 2018).

(a) (b)

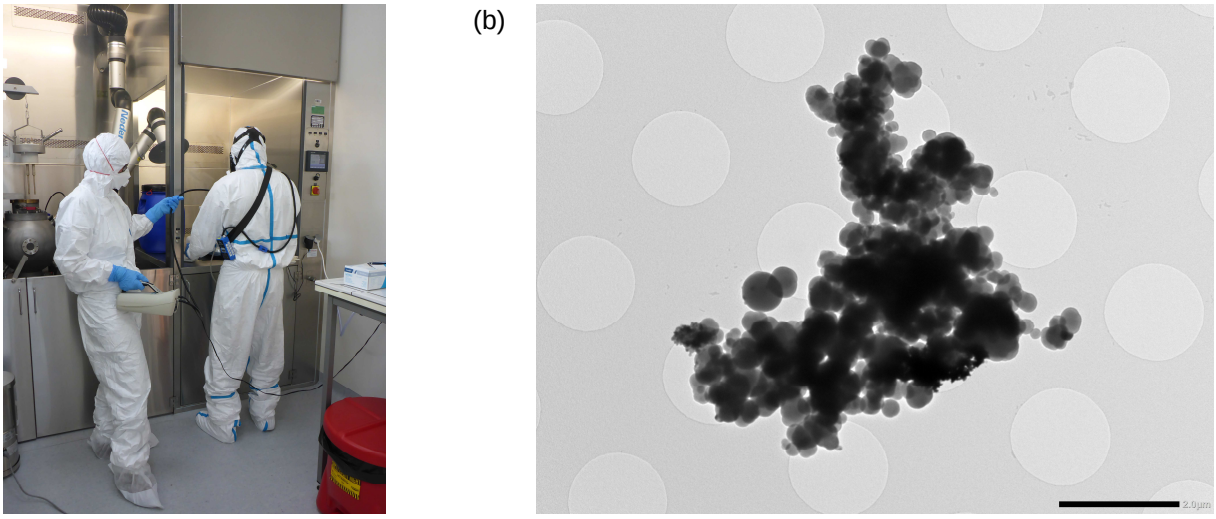


Figure 1 : (a) Mesure des concentrations en nombre de particules à proximité de l'opérateur et en fond au cours d'essais d'explosivité de NC et de NTC (Source : ISSeP) ; (b) Agglomérat de NC prélevé sur une grille MPS analysée par MET (Source : INERIS).

Les conclusions de la campagne de mesure, réalisée avec l'INERIS, sont les suivantes : (i) Le sas est en dépression par rapport à l'extérieur ; l'intérieur de l'installation est en dépression par rapport au sas ; il y a une bonne vitesse d'aspiration à proximité immédiate du poste de travail ; (ii) La concentration de fond observable est de ~10 particules/cm³ lorsque la hotte est en fonctionnement et de ~1.000 particules/cm³ lorsque celle-ci est en mode veille ; (iii) Les activités de nettoyage sont émissives et fonction de la pulvérulence des poudres ; (iv) La phase de remplissage du réservoir de la sphère ne semble pas générer d'exposition.

En revanche, une montée en concentration subséquente à la purge de la sphère a été observée (Figure 2). Une hypothèse est que celle-ci serait due à la surpression imposée lors de la dépressurisation de la sphère, qui entraînerait momentanément des rejets de particules dans et en dehors de la sorbonne.

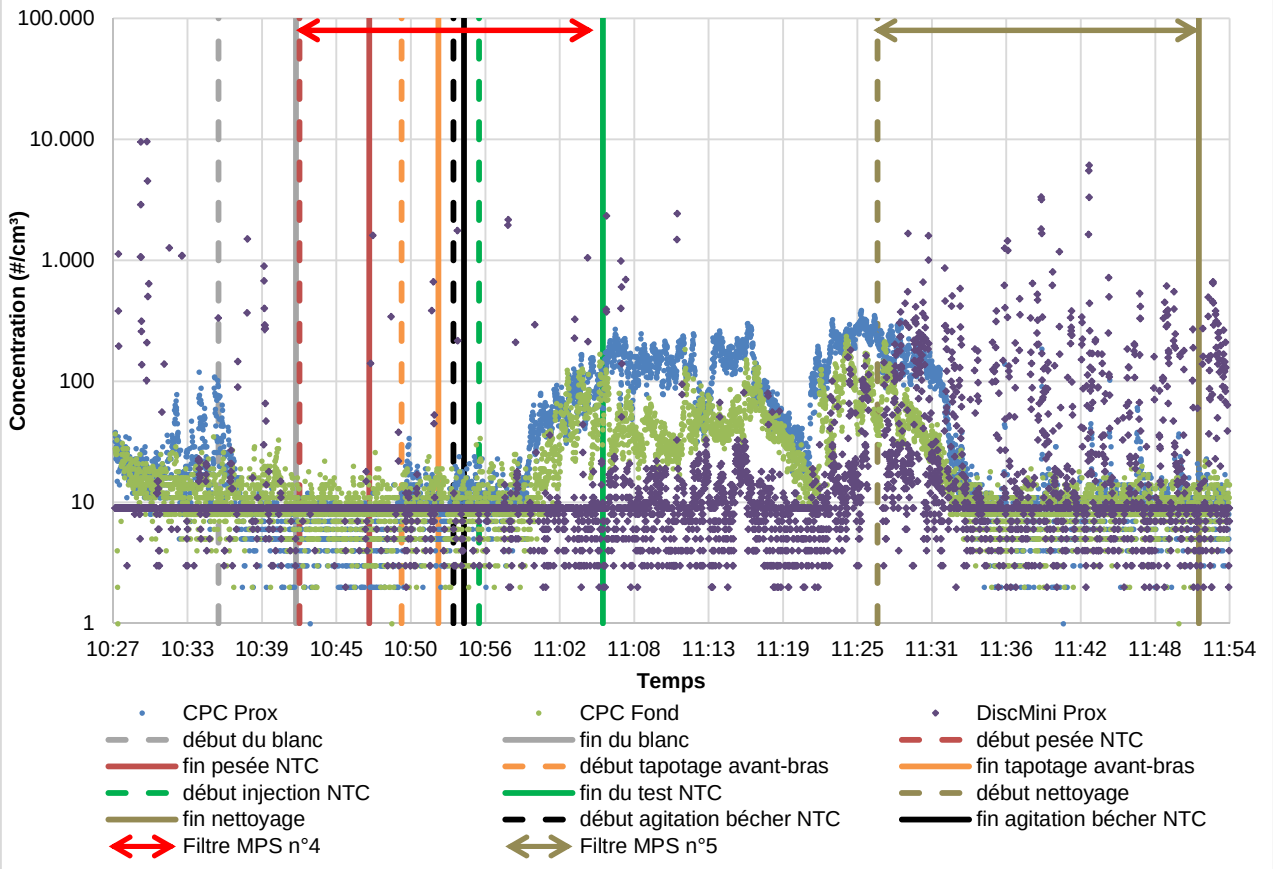


Figure 2 : Evolution de la concentration en nombre de particules au cours d'un essai d'explosivité avec des nanotubes de carbone (13/10/2017)

A tout moment (au cours des essais, avec la hotte en fonctionnement, comme en dehors des essais, avec la hotte en veille, à l'exception des tests avec fumigène), les concentrations moyennes en NP mesurées dans le laboratoire sont nettement inférieures au seuil de 20.000 particules/cm³ proposée par le BSI (BSI, 2007) ou de 40.000 particules/cm³ proposée par l'IFA (IFA, n.d.; Pietroiusti et Magrini, 2014; Van Broekhuizen *et al*, 2012) pour la protection des travailleurs.

Les grilles MPS sont très peu chargées en NC ou en NTC, lors de la pesée comme lors du nettoyage, ce qui confirme que l'exposition potentielle, même sans EPI, est très limitée. Les résultats de ces mesures ont néanmoins permis d'aboutir à des recommandations pour réduire encore l'exposition lors des essais et la potentielle dispersion de NP dans le laboratoire.

4. COMPARAISON DES ÉVALUATIONS PAR LES APPROCHES QUALITATIVE ET QUANTITATIVE

Les résultats de la campagne de mesure de l'exposition aux cours d'essais d'explosivité sur le NC et les NTC ont permis d'affiner l'évaluation des risques réalisées par CB, et en particulier l'estimation de la pulvérulence.

Moyennant cet ajustement, les résultats des évaluations par CB pour une fréquence mensuelle sont cohérents avec les résultats de la campagne de mesure d'octobre 2017 pour le NC (Tableau 2). En

revanche les deux outils évaluent les risques au niveau maximal pour les NTC alors que les résultats de la campagne de mesure de l'exposition montrent que le nombre de particules mesurées pendant les essais est faible et que pratiquement aucune fibre de NTC n'a été détectée sur les filtres MPS. A noter que l'outil StoffenManager Nano n'est pas discriminant pour les fibres qu'il classe automatiquement au niveau de risque maximal. Ceci met en lumière une limite d'utilisation de cet outil de CB pour les NMx fibreux.

Tableau 2 : Récapitulatif des résultats d'évaluation des risques obtenus par CB pour une fréquence mensuelle et des mesures d'exposition de l'opérateur au cours des essais sur le NC et les NTC

Nanopoudre	**CB Nanotool v2.0**	**Stoffen-Manager Nano 1.0**	**Concentration moyenne[1] mesurée en fond (#/cm³) (CPC² – NanoScan³)**	**Concentration moyenne[1] mesurée à proximité (#/cm³) (CPC² – DiscMini²)**	**Observations des grilles MPS par MET**
Noir de carbone (N990)	RL2 Ventilation mécanique	II Risque moyen	3 - 13	3 – 196	Grilles peu chargées
NTC (NC7000™)	RL3 Boîte à gants	I Risque maximal	20 - 14	21 - 157	Quasi absence de NTC

[1] Sur la durée de l'essai correspondant ; ² Données par seconde ; ³ Données par minute.

5. CONCLUSIONS

La campagne de mesure réalisée au cours d'essais de sévérité d'explosion sur le NC et les NTC a permis de montrer que les mesures de sécurité prises lors de la conception du laboratoire des NP permettent d'assurer la protection de l'opérateur en charge des essais. Une nouvelle campagne de mesure pourrait permettre d'évaluer l'efficacité des nouvelles mesures mises en place suite aux recommandations issues de cette première campagne.

Les outils de CB sélectionnés ont tendance à surestimer le risque en comparaison des résultats des mesures de concentrations dans l'air. Certains paramètres d'entrée influencent de façon déterminante le niveau de risque évalué et pourtant ces valeurs sont souvent très peu documentées dans la littérature ou dans les fiches de données sécurité. Cette faible disponibilité de certains paramètres augmente les incertitudes sur les évaluations de risques et conduit, par application du principe de précaution, à relever les mesures de protection de l'opérateur. Il convient dès lors d'être conscients de ces limites lors de l'utilisation d'outils de CB. Il est en outre essentiel de poursuivre l'étude des propriétés des nanopoudres mises sur le marché, et en particulier de la pulvérulence, afin de mieux connaître les risques potentiels liés à leur utilisation.

Bressot, A. C., Shandilya, N., Fayet, G., Voetz, M., Le Bihan, O., & Aguerre-chariol, O. (2018) Exposure assessment of Nanomaterials at production sites by a Short Time Sampling (STS) approach - Strategy and first results of measurement campaigns. Process Safety and Environmental Protection.

BSI. (2007) Nanotechnologies – Part 2: Guide to safe handling and disposal of manufactured nanomaterials, 32.

IFA. (n.d.) Criteria for assessment of the effectiveness of protective measures. Consulté le 8 août 2018, sur https://www.dguv.de/ifa/fachinfos/nanopartikel-am-arbeitsplatz/beurteilung-von-schutzmassnahmen /index-2.jsp

INERIS - CEA - INRS. (2012) Recommendations for characterizing potential emissions and exposure to aerosols released from nanomaterials in workplace operations. Hyg. Secur. Trav., 41–55.

Paik, S. Y., Zalk, D. M., & Swuste, P. (2008) Application of a pilot control banding tool for risk level assessment and control of nanoparticle exposures. Annals of Occupational Hygiene, 52(6).

Pietroiusti, A., & Magrini, A. (2014) Engineered nanoparticles at the workplace: Current knowledge about workers' risk. Occupational Medicine, 64(5), 319–330.

Van Broekhuizen, P., Van Veelen, W., Streekstra, W. H., Schulte, P., & Reijnders, L. (2012) Exposure limits for nanoparticles: Report of an international workshop on nano reference values. Annals of Occupational Hygiene, 56(5), 515–524.

Van Duuren-Stuurman, B., Vink, S. R., Verbist, K. J. M., Heussen, H. G. A., Brouwer, D. H., Kroese, D. E. D., Van Niftrik, M. F. J., Tielemans, E., Fransman, W. (2012) Stoffenmanager Nano Version 1.0: A Web-Based Tool for Risk Prioritization of Airborne Manufactured Nano Objects. Annals of Occupational Hygiene, 56, 1–17.

Zalk, D. M., Kamerzell, R., Paik, S., Kapp, J., Harrington, D., & Swuste, P. (2010) Risk Level Based Management System: A Control Banding Model for Occupational Health and Safety Risk Management in a Highly Regulated Environment. Industrial Health, 48(1), 18–28.