

UCL

Université
catholique
de Louvain



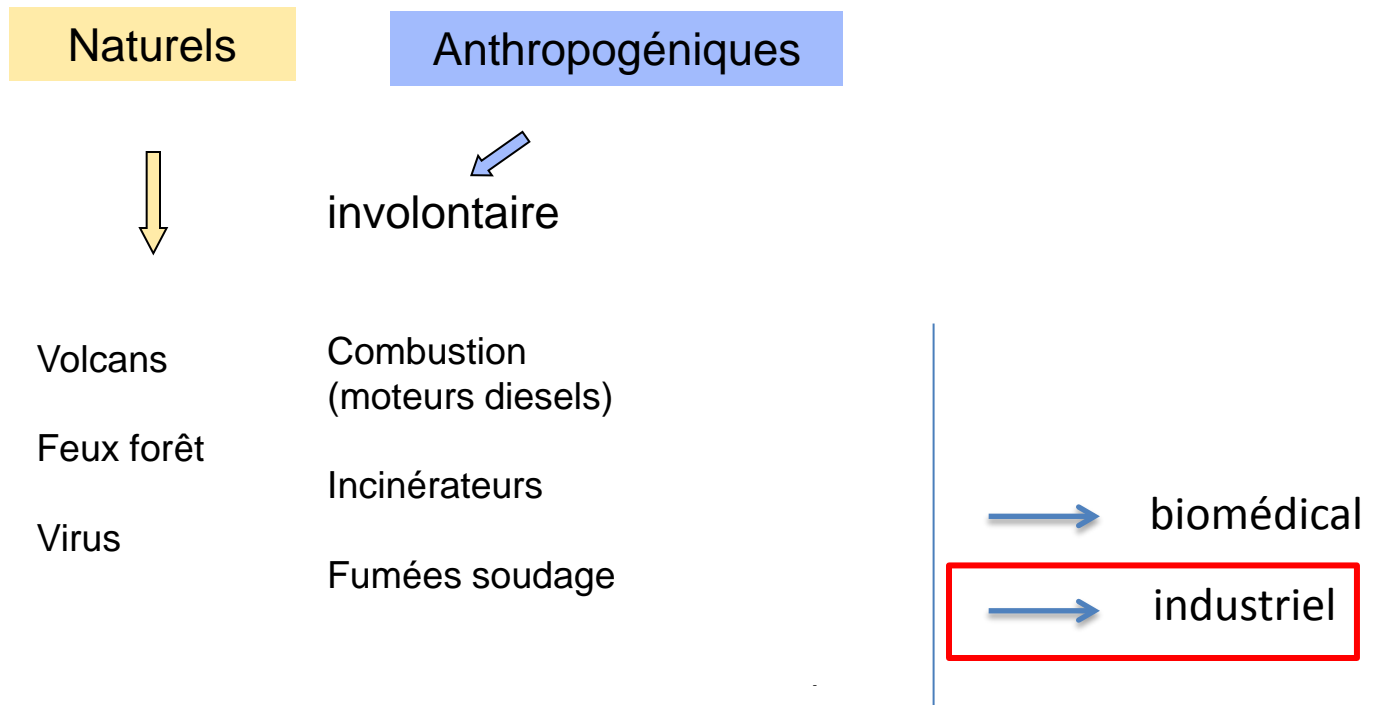
Les nanomatériaux et la santé des travailleurs

Dominique Lison

Louvain centre for Toxicology and Applied Pharmacology (LTAP)

5^{ème} journée santé et société Paris-Est
Créteil, 10 juin 2015

Différent types de nanomatériaux



Définition

Commission européenne 18 octobre 2011:

Matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé

- contenant des particules libres, sous forme d'agrégats ou d'agglomérats,
- dont au moins 50% des particules présentent une ou plusieurs dimensions externes entre 1 et 100nm
- dans des cas spécifiques (santé, sécurité),
le seuil de 50% peut être remplacé par un seuil de 1 à 50%.



1 nm



1 m

Grande diversité des nanomatériaux

composition chimique

NTC, métaux, oxydes métalliques, polymères, ...

formes

particules, fibres, feuillets

nanocomposites

incorporés, revêtements

...non exhaustif

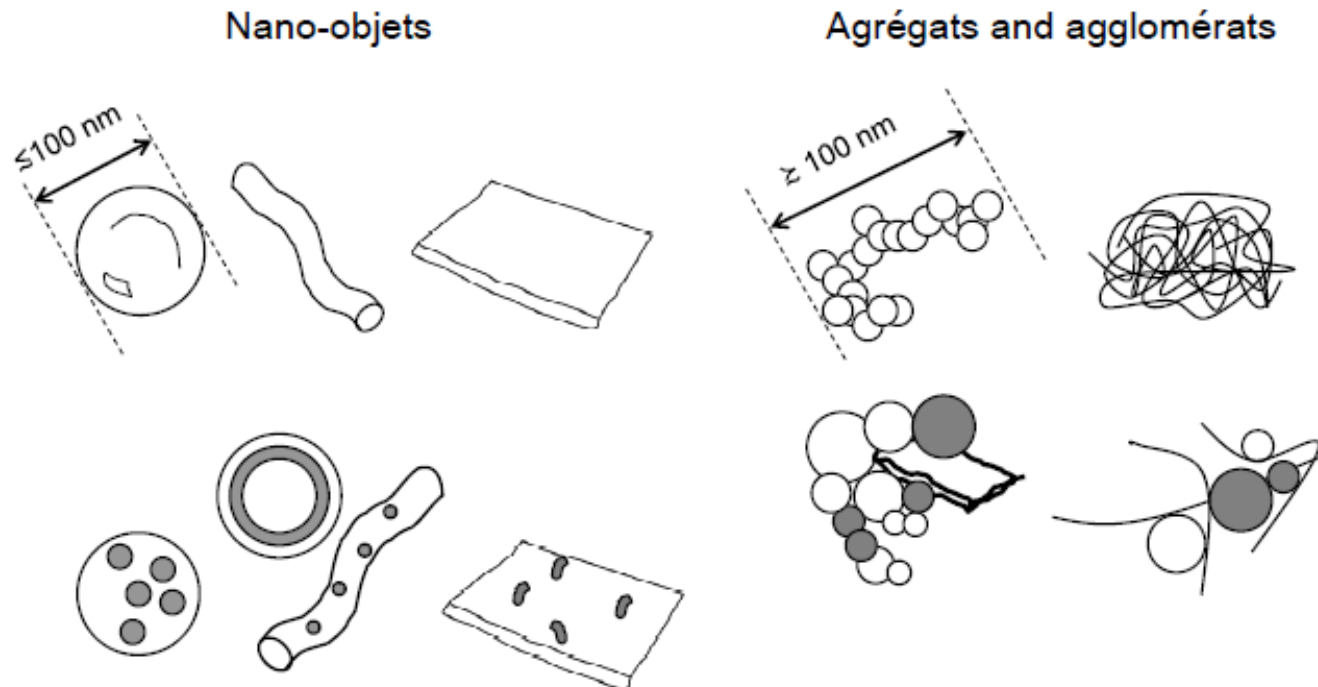
difficulté d'appréhender les nanomatériaux comme entité

Définition: différentes formes, différents états

Particule: matériau solide

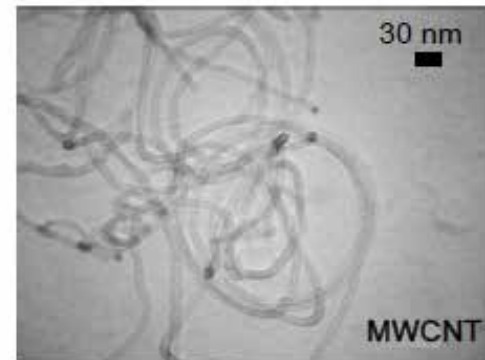
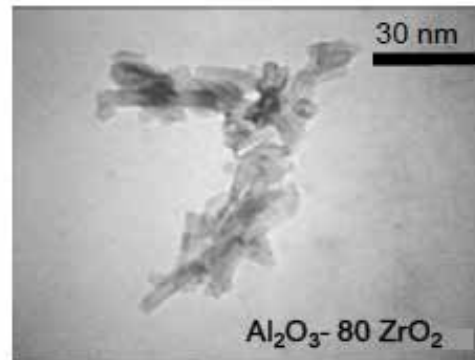
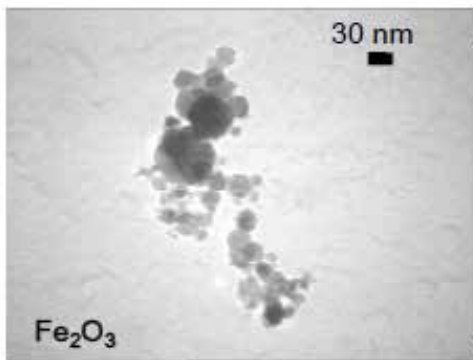
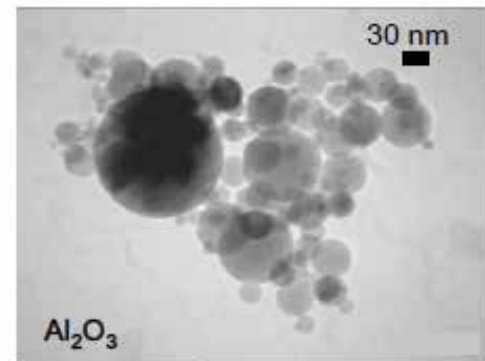
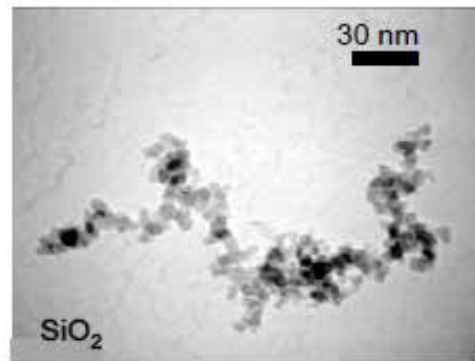
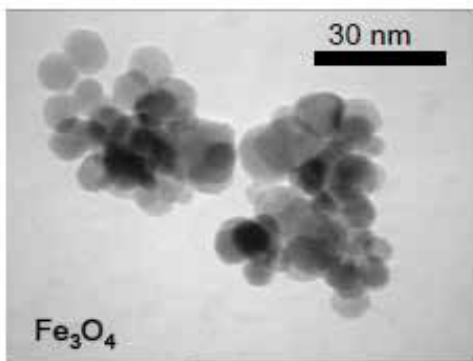
limites définies

0 à 100 nm



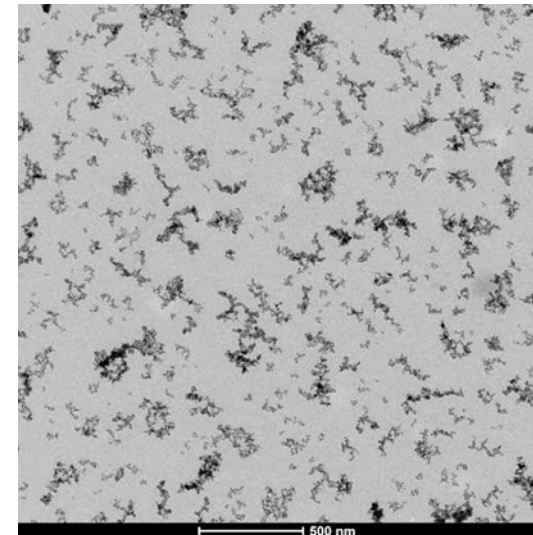
Sources : Maynard & Aiken, 2007; SO/TS27887

- Particules collectées après aérosolisation de nanopoudres



Ex. nanosilices vs E551

- "Synthetic amorphous silica"
- "Agrégats > 100 nm"
- "Pas volontairement nanos"



Propriétés physico-chimiques des NP

1. petite taille
2. grande surface ; expression de la dose (cm^2/m^3)
3. réactivité
4. adsorption des macromolécules

Fiches de sécurité

actuellement: caractéristiques du matériau
caractère nanométrique?
ex. MSDS ZnO

MSDS FOR NANO-FINE ZINC OXIDE: ZINVISIBLE™

ZC-X035

SECTION III PHYSICAL DATA

BOILING POINT (760 MM HG): N/A

MELTING POINT: 3587° F

SPECIFIC GRAVITY: 5.61

EVAPORATION RATE (=1): N/A

VAPOR DENSITY (air = 1): N/A

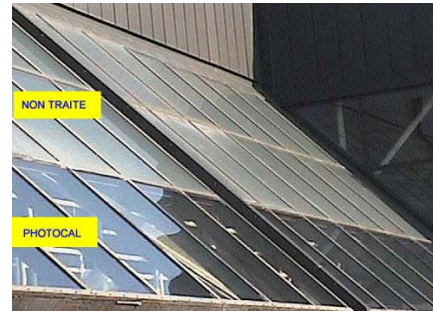
SOLUBILITY IN WATER: Negligible

PERCENT VOLATILE BY VOLUME (%): N/A

VAPOR PRESSURE AT 20° C: N/A

APPEARANCE AND ODOR: Near white powder.

Applications



10/06/2015

D. Lison - Nanomatériaux et santé des travailleurs

Exposition



**travailleurs dans
les entreprises de
nanomatériaux**

consommateurs



environnement



Nanotechnology

- 2014 :
>1/10th of the global manufacturing workforce employed in nanotechnology-related processes (Lux Research 2004)

Risque = Danger x Exposition



**Toxicité intrinsèque des
nanomatériaux**



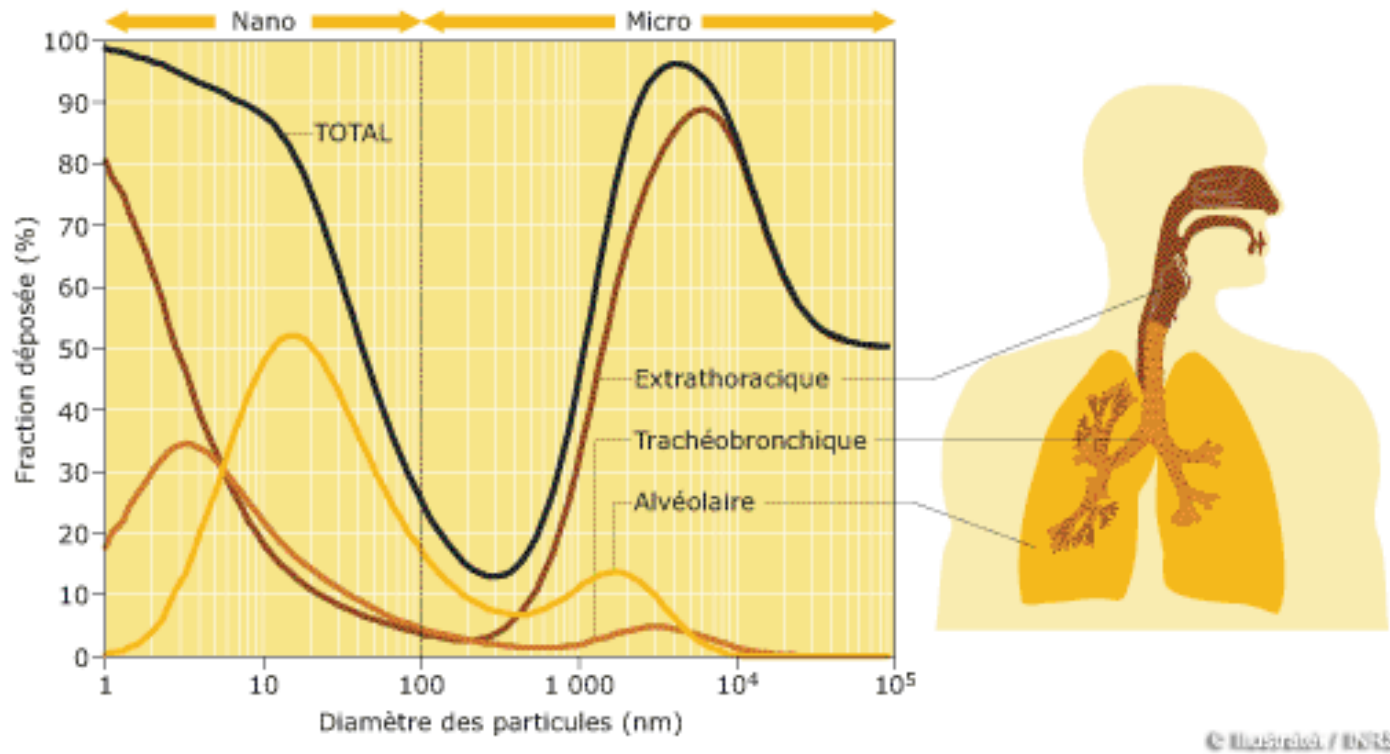
Conditions
de travail

Interactions avec l'organisme

Voies d'exposition

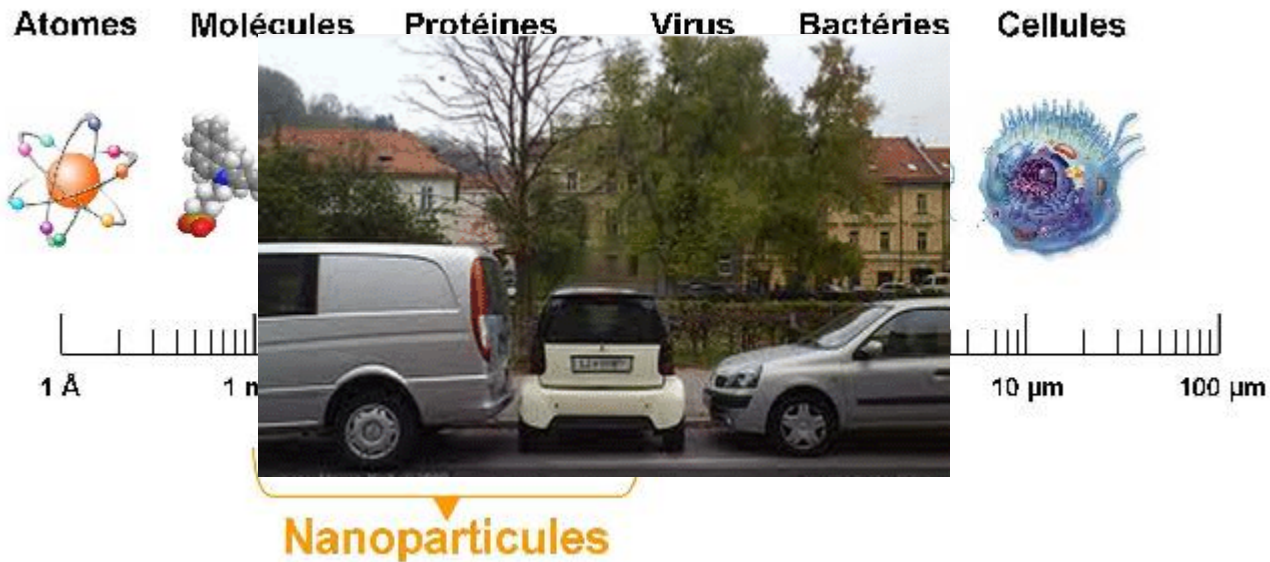
- respiratoire
- cutanée
- (ingestion)
- nerf olfactif

Voie respiratoire



Interactions biologiques

0 -100 nm : échelle de taille
en rapport avec les organismes vivants



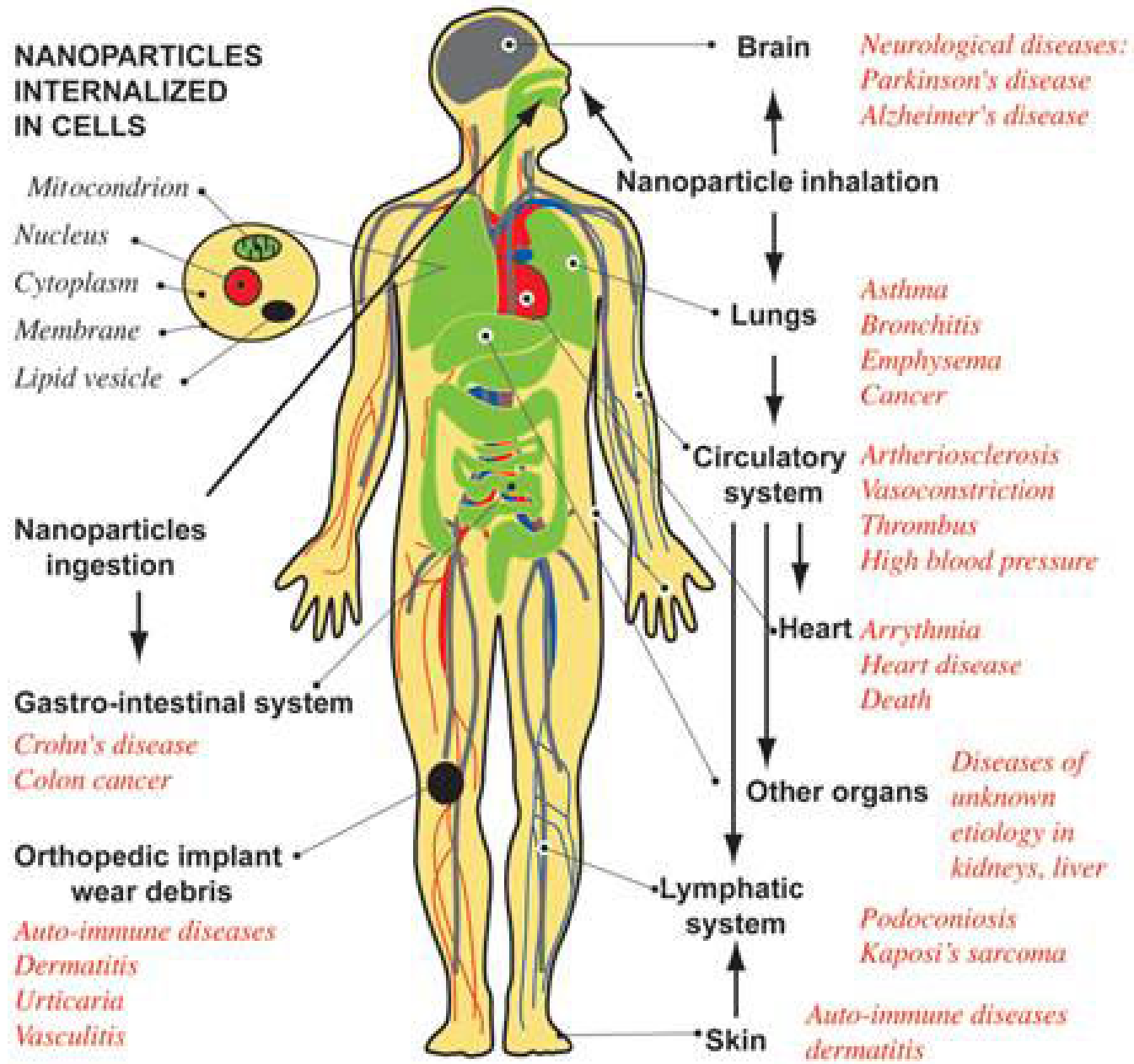
Evaluation de la toxicité des NP

épidémiologie: peu d'articles

importance de l'enregistrement des données

- France registre janvier 2013

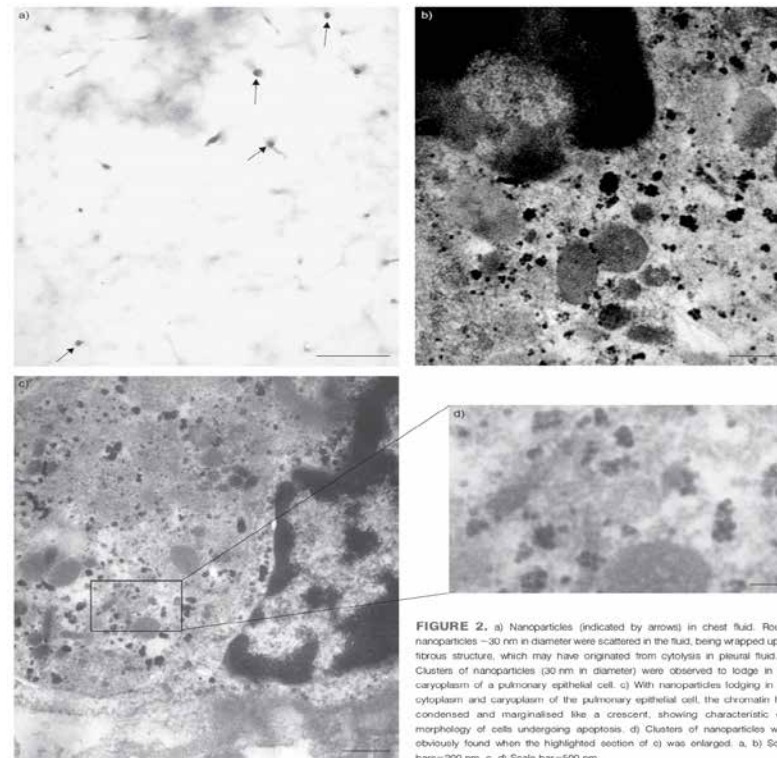
- Belgique : Arrêté royal (1^{er} janvier 2016/7)



Exposure to nanoparticles is related to pleural effusion, pulmonary fibrosis and granuloma

Y. Song*, X. Li[#] and X. Du*

Eur Respir J 2009; 34: 559–567



Evaluation de la toxicité des NP

épidémiologie: **peu** d'articles

importance de l'enregistrement des données

- France registre janvier 2013

- Belgique : Arrêté royal (1^{er} janvier 2016/7)

tests in vitro : **beaucoup** d'études , peu de réponses

en cause : - grande diversité

- manque de standardisation

efforts d'harmonisation des protocoles

approche générique

mécanismes physiopathologiques

déterminants physico-chimiques de toxicité

tests in vivo **trop peu**

Evaluation du risque

Risque = Danger x Exposition



Toxicité intrinsèque des
nanomatériaux

**Conditions
de travail**

Exposition : secteurs d'industrie

Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité

Secteurs d'activité	Exemples d'applications actuelles et potentielles
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, antirayures, anticorrosion et antisalissures; capteurs optimisant les performances des moteurs; détecteurs de glace sur les ailes d'avion; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion; pneumatiques plus durables et recyclables
Électronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés; cellules solaires; bibliothèques électroniques de poche; ordinateurs et jeux électroniques ultrarapides; technologies sans fil; écrans plats
Agroalimentaire	Emballages actifs; additifs: colorants, antiagglomérants, émulsifiants
Chimie et matériaux	Pigments; charges; poudres céramiques; inhibiteurs de corrosion; catalyseurs multifonctionnels; textiles et revêtements antibactériens et ultrarésistants
Construction	Ciments autonettoyants et antipollution, vitrages autonettoyants et antisalissures; peintures; vernis; colles; mastics
Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs; surfaces adhésives médicales antiallergènes; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis; surfaces biocompatibles pour implants; vaccins oraux; imagerie médicale
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes; pâtes à dentifrice abrasives; maquillage avec une meilleure tenue
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération; nouveaux types de batteries; fenêtres intelligentes; matériaux isolants plus efficaces; entreposage d'hydrogène combustible
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone; production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables; analyseurs chimiques spécifiques
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques; systèmes de surveillance miniaturisés; systèmes de guidage plus précis; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes

Activités et populations potentiellement exposées



Stade	Laboratoire (recherche et pilote)	Industrie (développement et production)	Industrie utilisatrice
Quantité (masse)	mg à kg	kg à > 100s kg	kg à > 100s kg
Tâches	Fabrication, caractérisation, optimisation et développement de procédés, recherche d'applications	Dimensionnement et optimisation de procédés, recherche d'applications, production en grand volume, conditionnement et transport	Déconditionnement, utilisation directe ou incorporation dans divers matrices, développement de procédés, production en grand volume, conditionnement et transport
Personnels potentiellement exposés	Chercheurs, techniciens de laboratoire, étudiants	Ingénieurs et techniciens de production, agent de stockage et de transport Agent de maintenance, de nettoyage, de traitement des déchets	

Source : O. Witschger, Spectra Analyse 2008



Exposition : postes de travail

postes de travail concernés

- manipulations du produit
 - peser, mélanger, transférer, secouer,...
- usinage: forer, polir, couper....
- conditionnement: emballer, stocker
- maintenance, nettoyage
- traitement des déchets
- recyclage
- accident

Exposition : mesurages

- que doit-on mesurer?
 - concentration en masse ?
 - nombre, surface ?
 - structure cristalline? morphologie?
- avec quels instruments?
 - métrologie des aérosols
 - mesure du nombre ?
 - granulométrie ?
 - mesure de la surface ?
- où et quand?
- comment interpréter les résultats? aérosol fond/cible



Occupational Exposure to Nano-Objects and Their Agglomerates and Aggregates Across Various Life Cycle Stages; A Broad-Scale Exposure Study

Cindy Bekker^{1,2*}, Eelco Kuijpers², Derk H. Brouwer²,
Roel Vermeulen¹ and Wouter Fransman²

Exposition: mesurages

Absence de VLE, sauf

NIOSH 2013

- dioxyde de titane : fin : 2,4 mg/m³
ultrafin : 0,3 mg/m³
- nanotubes de carbone : 1 µg EC/m³

CNT measurement methods

Filter-based

- Gravimetry
- Elemental carbon mass
- Metal mass (surrogate)
- "Structure/Fibre" counting
 - OM
 - EM
- PAH sorption ?

Direct reading

- Particle number
- Particle size
- Particle surface area

Specificity – sensitivity

Multiple complementary techniques

Table 4: Relevant studies examining Carbon Nanotube Exposure

Material	Setting		Activity						Reference
	Industry	Laboratory	Synthesis	Recovery/ Bagging	Cleaning	Handling/ Processing	Deliberate agitation	Processing composite	
SWCNT	#	#		+	+	+	+		Maynard et al., 2004
MWCNT		#				F			Han et al., 2008
MWCNT		#	0	0		0			Bello et al., 2008
SWCNT, MWCNT		#	+						Tsai et al., 2009
MWCNT		#						+	Bello et al., 2009
MWCNT	#	#	+						Lee et al., 2010
MWCNT		#				+			Johnson et al., 2010
MWCNT	#	#				+/F			Dahm et al., 2012; Dahm et al., 2013
MWCNT	#							0	Takaya et al., 2012
MWCNT	#							F	Bello et al., 2010
MWCNT		#						+	Huang et al., 2012

setting examined

+ significant exposures found

F exposure to “fibres” found

0 assessed but no significant exposure found

Table 7 : Typical airborne CNT concentrations measured in occupational settings (Hedmer et al. 2013)

	MWCNT	SWCNT
FILTER BASED		
Mass concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
total	ND-2390	0.7-53
Inhalable/respirable	ND-7.86	0.7-3.28
Number concentration (CNT structures/ml)		
	ND-194	ND-0.013
REAL-TIME MONITORING		
mass concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	≤ 3468	≤ 1600
number concentration (particle/ml)	$\leq 3 \times 10^6$	$\leq 10^7$
surface area concentration ($\mu\text{m}^2/\text{ml}$)	≤ 2501	≤ 72

Exposition: prévention

- Considérer comme substance chimique dangereuse
- Limiter l'exposition

Quelques mesures **a**spécifiques de prévention

- Manipuler les nano-objets sous forme de suspension liquide ou de gel plutôt qu'à l'état de poudre



- Délimiter, signaler et restreindre la zone de travail aux seuls salariés directement concernés par la manipulation de nano-objets



- Optimiser le procédé pour obtenir un niveau d'empoussièrement aussi faible que possible : privilégier les systèmes clos et techniques automatisées

Quelques mesures **a**spécifiques de prévention

- Capturer les polluants à la source (sorbonne de laboratoire, boîte à gants, buse ou anneau aspirant...) et filtrer l'air avant rejet à l'extérieur du local de travail (filtres à fibres à très haute efficacité, de classe supérieure à H13)
- Porter un appareil de protection respiratoire filtrant (filtre de classe 3) ou isolant, une combinaison à capuche jetable contre le risque chimique (type 5), des gants et des lunettes
- Nettoyer régulièrement et soigneusement les sols et les surfaces de travail
- Collecter et traiter les déchets

Equipements de protection respiratoire

Respiratoires: efficaces

- Les filtres sont d'autant plus efficaces que les particules sont petites (mouvement brownien)
- Les filtres à fibres sont efficaces pour les particules de 1 à 100 nm

Réduire l'exposition: c'est possible

Equipements collectifs

Equipements de protection respiratoire

Equipements collectifs

Equipements individuels:

- Compromis sécurité/confort
- Moduler en fonction de l'activité:
 - Travaux peu exposants, de courte durée : demi-masque, pièce faciale
 - Travaux > 1 heure : masque ou cagoule ventilation assistée
 - Travaux exposants : appareil isolant

Equipements de protection cutanée

- vêtements :Tyvek
- Gants: nitrile ou vinyle

Surveillance médicale

Pas de consensus; aspécifique (NIOSH)

Initial:

- Antécédents: infarctus, bronchite chronique, allergie, maladie de la peau
- Radiographie, spirométrie de départ

Périodique:

Documenter l'exposition

suivre: peau, poumons , système cardio-vasculaire

risque spécifique lié à la composition chimique

nouvelles pathologies

En résumé

beaucoup de nanomatériaux : groupe hétérogène
beaucoup d'expositions

connaissance du danger: incertitudes

exposition:

- dosimétrie ?
- critères et stratégie de mesurage
- VLE

En pratique

Enregistrer – documenter l'exposition

Dangers : se baser sur connaissances antérieures

Exposition:

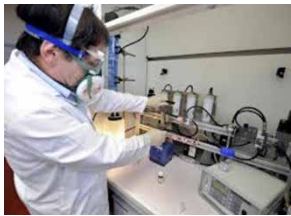
 considérer comme substance dangereuse

 = principe de précaution

Stratégie de prévention et bonnes pratiques

Equipements de protection : efficaces

Exposition: qui est le plus exposé?



travailleurs dans
les entreprises de
nanomatériaux

consommateurs



environnement

