

ÉVALUATION DE MÉTHODES DE PRÉLÈVEMENT ET DE CARACTÉRISATION DE NANOMATÉRIAUX MANUFACTURÉS DANS L'AIR ET SUR DES SURFACES DES MILIEUX DE TRAVAIL

- Maximilien Debia, Ph.D.
- Professeur agrégé
- DSEST



INSTITUT DE RECHERCHE
EN SANTÉ PUBLIQUE

Historique

- 2006 - **Les nanoparticules : connaissances actuelles sur les risques et les mesures de prévention en santé et en sécurité du travail.** Claude Ostiguy, Gilles Lapointe, Luc Ménard, Yves Cloutier, Mylène Trottier, Michel Boutin, Monty Antoun, Christian Normand. IRSST-R-455.
- 2008 - **Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques reliés aux nanoparticules de synthèse.** Claude Ostiguy, Brigitte Roberge, Luc Ménard, Charles-Anica Endo. IRSST-R-586.
- 2012 - **Caractérisation et contrôle de l'exposition professionnelle aux nanoparticules et particules ultrafines.** Debia, M; Beaudry, C; Weichenthal, S; Tardif, R; Dufresne, A. IRSST-R-746.
- 2014 – **Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques en milieu de travail 2^e édition.** Claude Ostiguy, Maximilien Debia, Brigitte Roberge, André Dufresne. IRSST-R-840.

Historique

- **2015-2017 : WHO Guidelines on Nanomaterials and Workers' Health**
 - Debia M, Bakhiyi B, Ostiguy C, et al. A Systematic Review of Reported Exposure to Engineered Nanomaterials. The Annals of occupational hygiene 2016;60(8): 916-35.
- **2017 - Évaluation de méthodes de prélèvement et de caractérisation de nanomatériaux manufacturés dans l'air et sur des surfaces des milieux de travail.** Debia, M., L'Espérance, G., Catto, C., Plamondon, P., Dufresne, A., Ostiguy, C. IRSST-R-952.
- **2017-2018 : (En évaluation) Caractérisation des particules nanométriques non intentionnelles émises dans différents milieux de travail**

[Projet de recherche (2014-2016)]

- « *Évaluation de méthodes de prélèvement et de caractérisation de nanomatériaux manufacturés dans l'air et sur des surfaces des milieux de travail* »

Projet financé par l'IRSST et Nano-Québec

- Objectif principal
 - Développement d'outils et proposition d'une démarche d'évaluation des expositions professionnelles aux nanomatériaux.
- Objectif secondaire
 - Utilisation de la microscopie électronique pour la caractérisation des nanoparticules.
 - Méthodes d'échantillonnage surfacique (actif et passif)

[Les milieux d'étude]

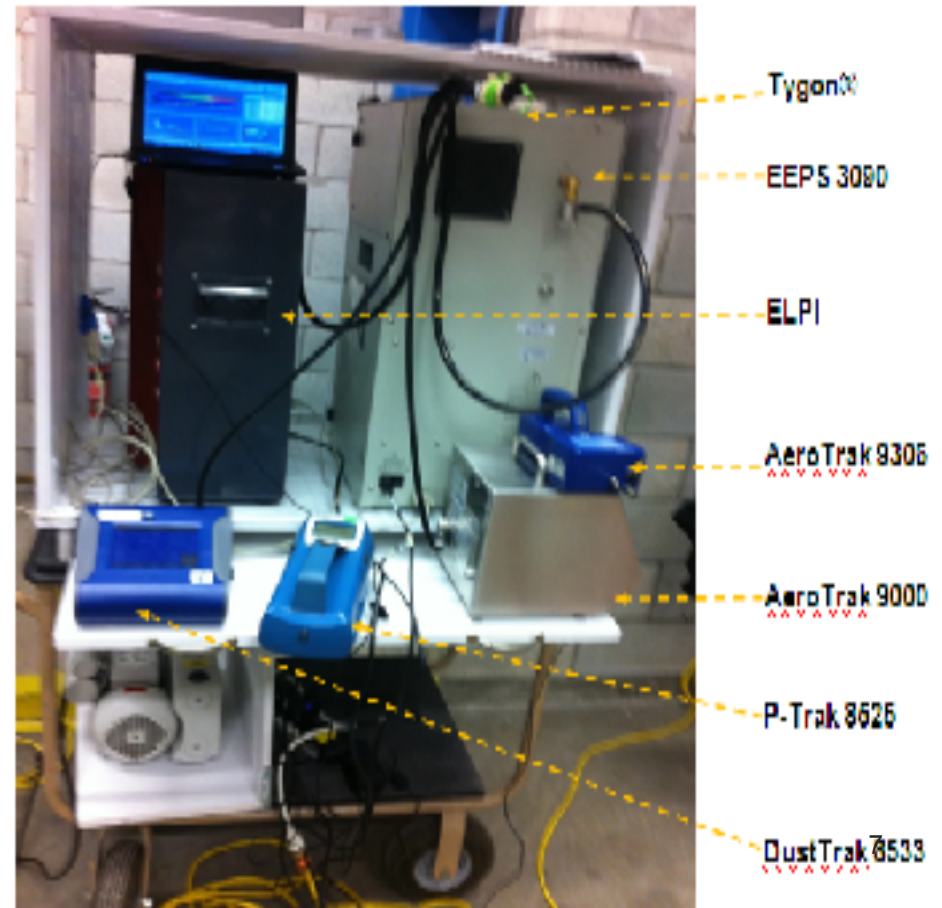
- Producteurs
- Utilisateurs

Site	Type de NP	Description des activités	
S1	SWCNT	Activité 1	Pesée des poudres brutes
		Activité 2	Mélange et homogénéisation
		Activité 3	Transfert et réaction
		Activité 4	Récupération et nettoyage
		Activité 5	Ensachage du matériau composite
S2	Nanocellulose cristalline	Activité 1	Déchiquetage
		Activité 2	Séchage et ensachage
S3	Nanométaux de cuivre	Activité 1	Nettoyage – Ouverture du réservoir, récupération et tamisage (usine 1)
		Activité 2	Nettoyage – Retrait et ensachage des chandelles et nettoyage à sec du filtre à chandelle (usine 1)
		Activité 3	Nettoyage – nettoyage humide du filtre à chandelle (usine 1)
		Activité 4	Nettoyage – lavage des chandelles de l'usine 1 avec de l'eau à haute pression (usine 2)
		Activité 5	Nettoyage - Retrait et ensachage des chandelles et nettoyage à sec du filtre à chandelle (usine 2)
S4	NFC, NTC, lithium de fer phosphate, titanates	Activité 1	Pesée
		Activité 2	Transfert et réaction
		Activité 3	Récupération et nettoyage
S5	NP de Zinc	Activité 1	Test d'écoulement d'encre
S6	MWCNT	Activité 1	Pesée
		Activité 2	Essai en rhéologie
		Activité 3	Homogénéisation
		Activité 4	Transvasement
		Activité 5	Sciage
		Activité 6	Sablage
		Activité 7	Essai Dynamical Mechanical Analyser
S7	MWCNT + Nanoargile	Activité 1	Découpage
		Activité 2	Sablage
S8	TiO ₂ + SiO ₂	Activité	Procédé de vernissage
S9	Nanocellulose	Activité 1	Tamisage des copeaux déchiquetés
		Activité 2	Digestion
		Activité 3	Fonctionnalisation (Lavage, filtrage et séchage)
		Activité 4	Broyage
		Activité 5	Tamisage et pesée des NP fonctionnalisées
		Activité 6	Tamisage et pesée des NP non fonctionnalisées

[Méthodes]

- Instruments à lecture directe

- Compteur de noyau de condensation
- Compteur optique
- Spectromètre de diamètre de mobilité électrique
- Impacteur en cascade



[Méthodes]

- Analyses intégrées sur filtres (gravimétrie, ICP-MS, thermo-optique)



[Méthodes]

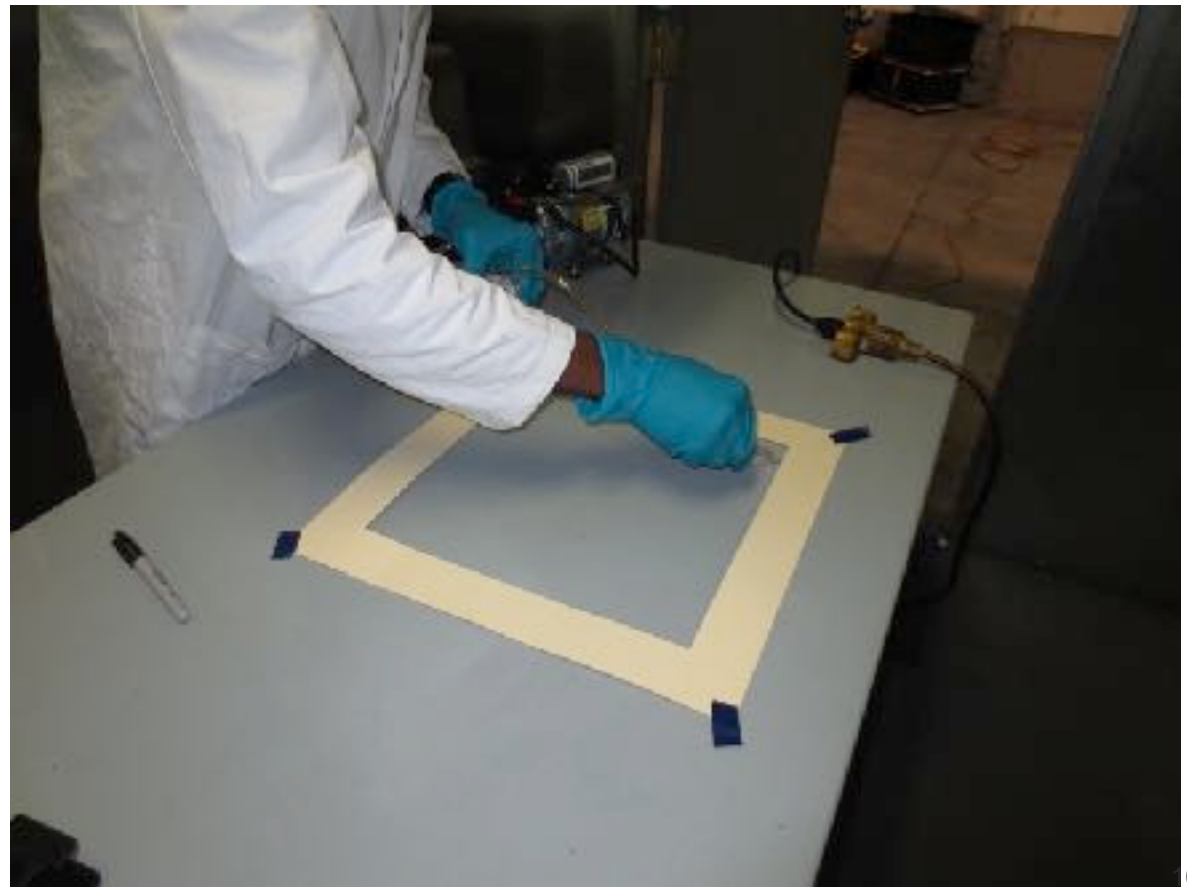
➤ Supports d'échantillonnage



- ❑ Mini Particle Sampler® (MPS®) (INERIS) + grille de microscopie prétrouée (Quantifoil 1,2/1,3, Agar Scientific, 400 mesh) + pompe Gilair à un débit de 0,3 L/min.

- Microscopie électronique couplée à EDS :
 - Comparaison des densités de prélèvement
 - Caractérisation du contenu particulaire (élément chimique)
 - Recherche active de particules spécifiques

[Prélèvement surfacique]



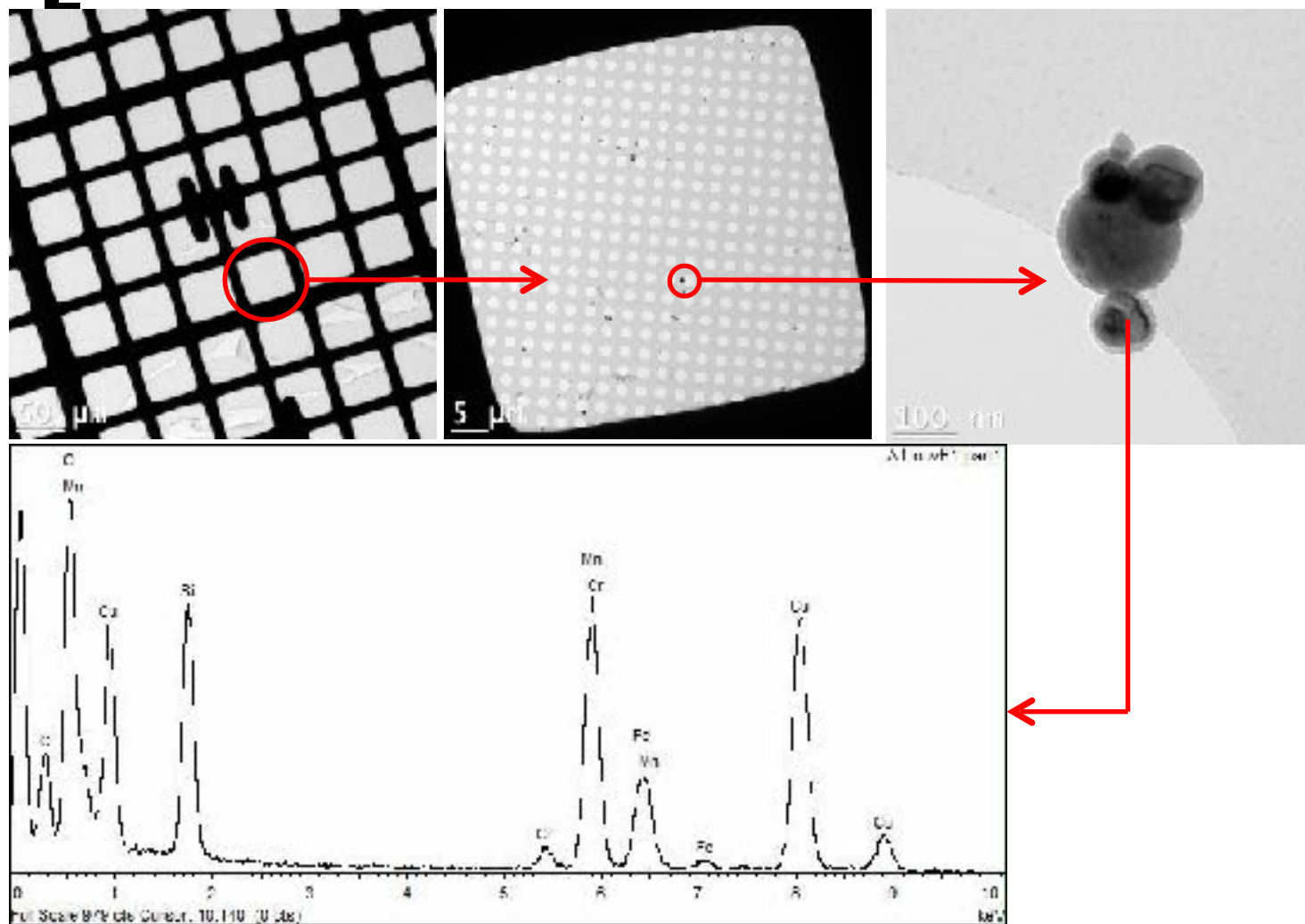
[Méthodes]

- ❑ Porte grille (passif)
+ grille de microscopie



- Microscopie électronique couplée à EDS :
 - Comparaison des densités de prélèvement
 - Caractérisation du contenu particulaire (élément chimique)
 - Recherche active de particules spécifiques

Méthodes

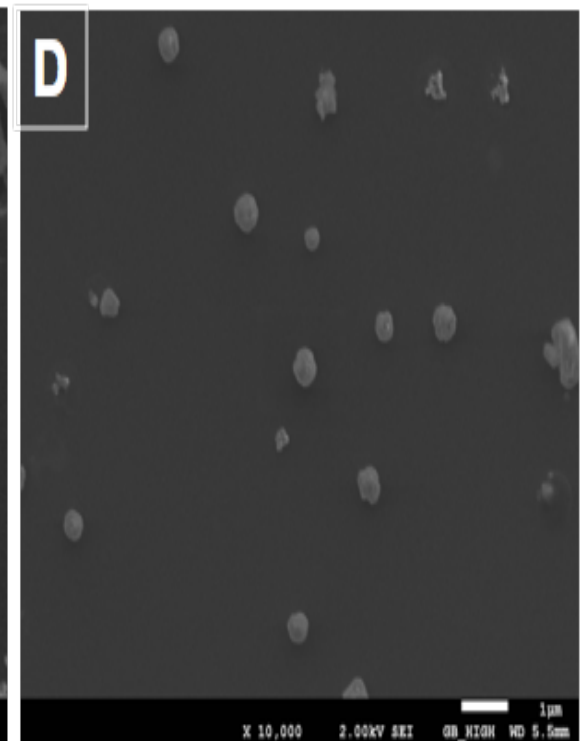
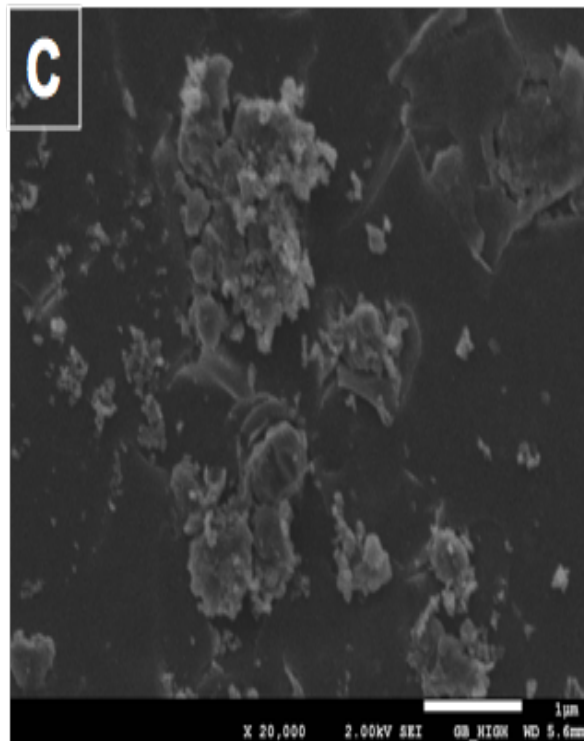
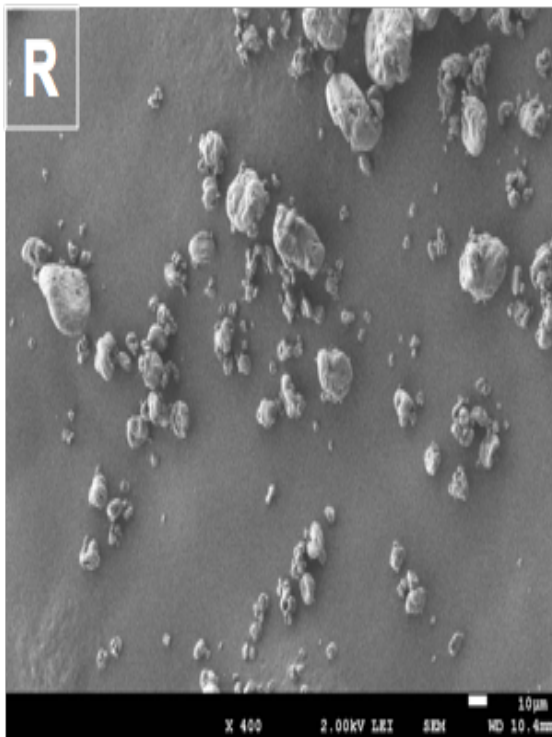


Résultats – Instruments à lecture directe

Concentrations numériques (particules/cm³), surfaciques (µm²/cm³) par fraction alvéolaire et massiques (mg/m³) – S2

S2 – 1 à 2		Activité 1			Activité 2		
Instrument		BF	T	R	BF	T	R
Concentration numérique (particules/cm ³)							
P-Trak		2400	3100	1,29	1500	1400	0,93
AeroTrak 9306	0,3 µm	126	135	1,07	12,8	13,4	1,05
	0,5 µm	20,6	23,3	1,13	1,8	4,5	2,50
	1 µm	4,2	5,9	1,40	0,3	3,6	12,00
	3 µm	0,42	0,63	1,50	0,03	0,8	26,67
	5 µm	0,4	0,61	1,53	0,04	1,3	32,50
	10 µm	0,07	0,11	1,57	0,01	0,5	50,00
Concentration surfacique (µm ² /cm ³) par fraction alvéolaire							
AeroTrak 9000		33,3	35,57	1,07	43,14	42,49	0,98
Concentration massique (mg/m ³)							
Dust-Trak DRX	PM ₁	0,047	0,089	1,89	0,0045	0,185	41,11
	PM _{2,5}	0,048	0,09	1,88	0,0045	0,195	43,33
	PM _{resp}	0,049	0,092	1,88	0,0046	0,223	48,48
	PM ₁₀	0,053	0,097	1,83	0,0048	0,451	93,96
	PM _{total}	0,053	0,097	1,83	0,006	0,604	100,67

[Résultats - nanocellulose]

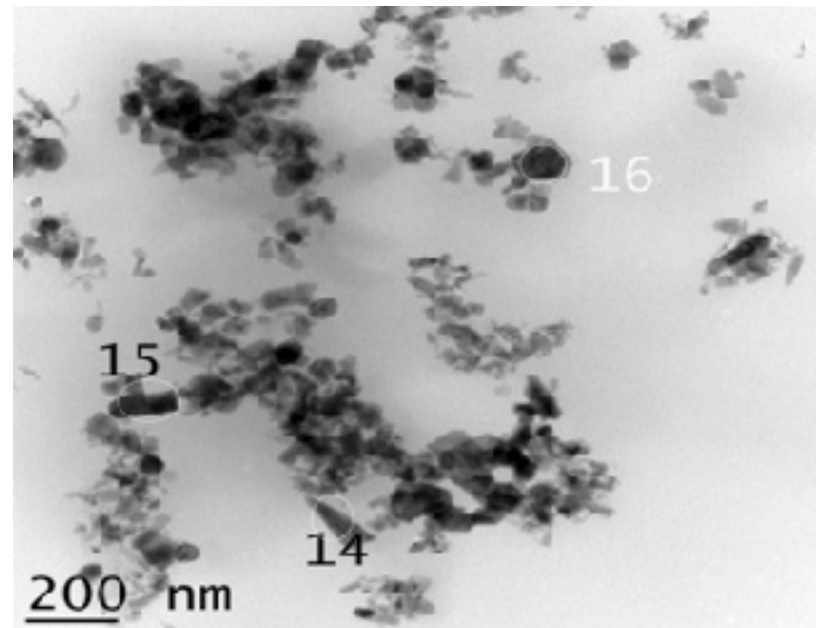
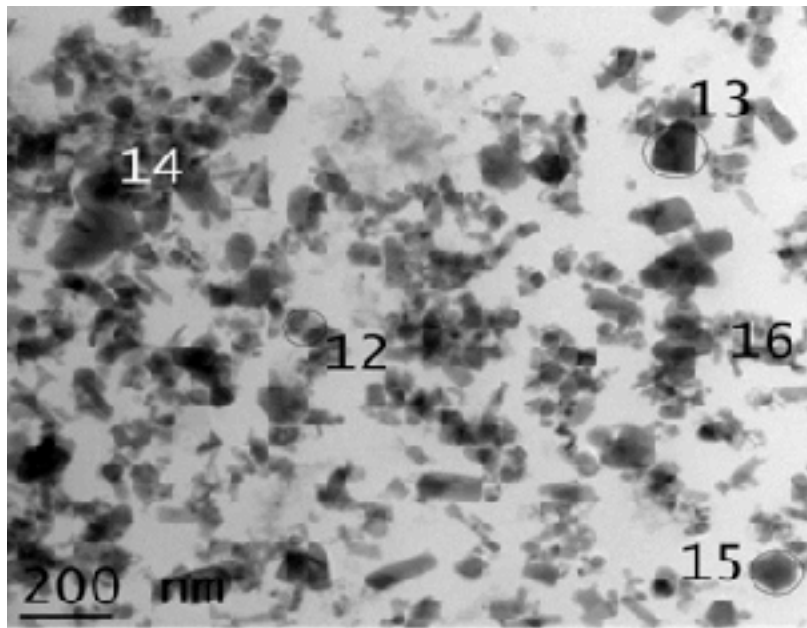


Résultats – Instruments à lecture directe

Concentrations numériques (particules/cm³), surfaciques (µm²/cm³) par fraction alvéolaire et massiques (mg/m³) -S5

S5 – 1		Activité 1		
Instrument		BF	T	R
Concentration numérique (particules/cm ³)				
P-Trak		2554	6960	2,73
AeroTrak 9306	0,3 µm	448	306	0,68
	0,5 µm	59	70	1,19
	1 µm	2	46	23
	3 µm	0	6	NA
	5 µm	0	2	NA
	10 µm	0	0	NA
Concentration surfacique (µm ² /cm ³) par fraction alvéolaire				
AeroTrak 9000		-	-	-
Concentration massique (mg/m ³)				
Dust-Trak DRX	PM ₁	0,0445	0,104	2,34
	PM _{2,5}	0,0447	0,113	2,53
	PM _{resp}	0,0451	0,133	2,95
	PM ₁₀	0,0467	0,158	3,38
	PM _{total}	0,0489	0,163	3,33

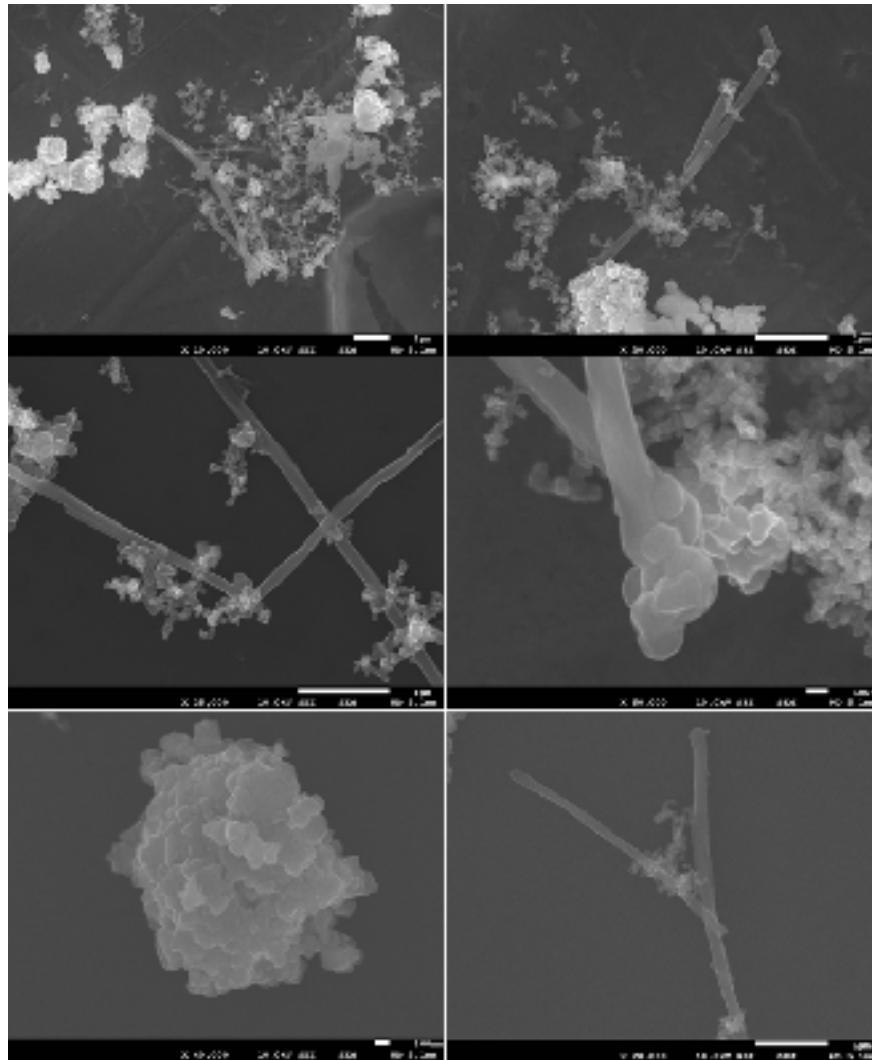
[Résultats - ZnO]



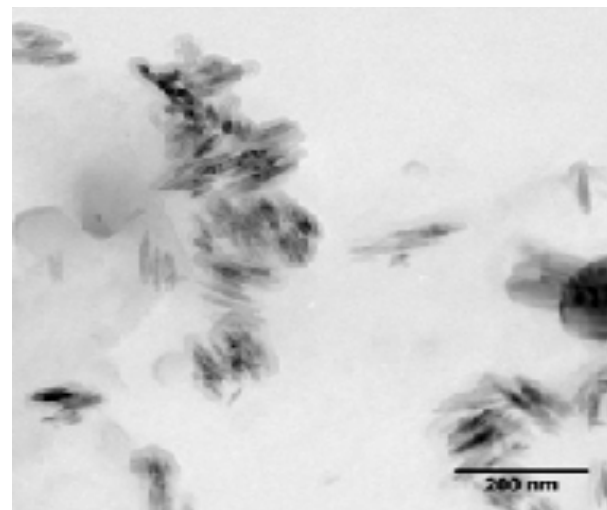
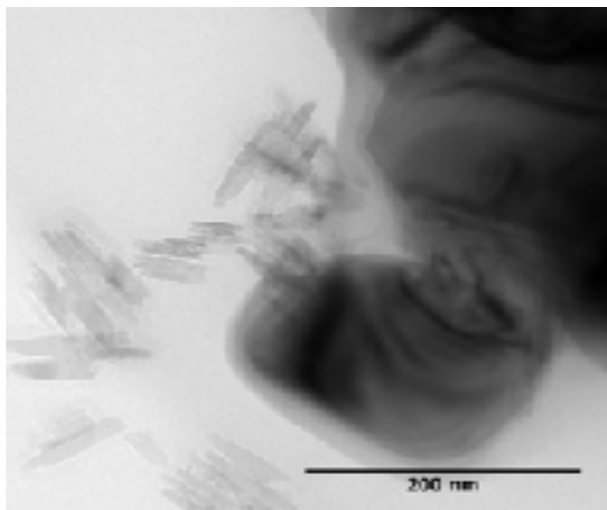
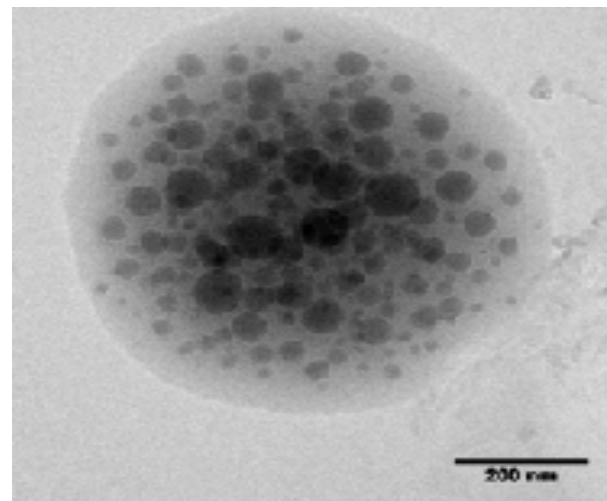
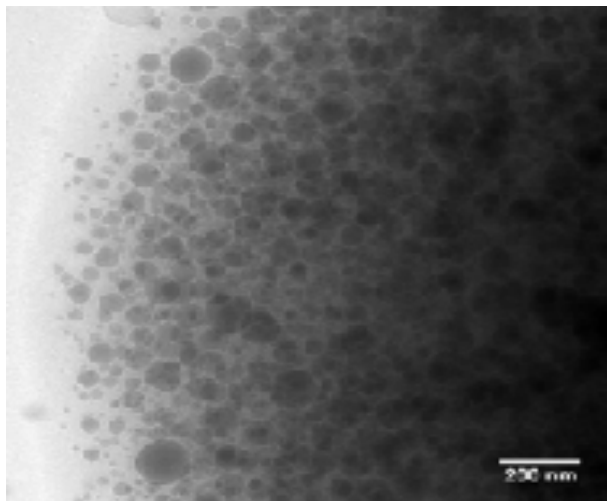
]



[Résultats – nanofibres C



[Résultats – TiO_2



Prélèvements surfaciques - SWCNT

Lieu d'échantillonnage	Présence de SWCNT	Présence de noir de carbone	Principaux éléments chimiques identifiés
Salle de production (à 3 m du réacteur)	Non	Oui	Ca, Al, Fe, S, Mg, P, Cl, Ti, K, Cr
Salle de production (échantillon 1)	Oui	Oui	Fe, Co, Ni, Cl, S, Cl, Al, Ca, K, Mo
Salle de production (échantillon 2)	Oui	Oui	Fe, Co, Ni, Cl, Al, K
Salle de pesée	Non	Oui	Cl, Fe, Ca, Al, S, K
Vestiaire	Non	Oui	S, Ca, Fe, Cl, Mg, Al, K, Ni, Cr
Salle de conférence	Non	Non	Ca, Fe, Al; S, K, Mg, Ti, Cl, Cr, Ni

[Carbone élémentaire]

	Concentration de CE ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			Concentrations de poussières respirables ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
#Cas	Fraction thoracique PPI (2L/min)	Fraction respirable PPI (8L/min)	Fraction respirable GK2.69 (4.2L/min)	DustTrak- DRX (MG)	Cassette 37-mm	Cassette 37-mm avec grille
#1	50	20	<9*	63	310	<120*
#2	40	<4*	-**	48	<103*	<102*
#3	70	58	<10*	73	<126*	<125*
#4	60	38	<11*	127	400	<138*

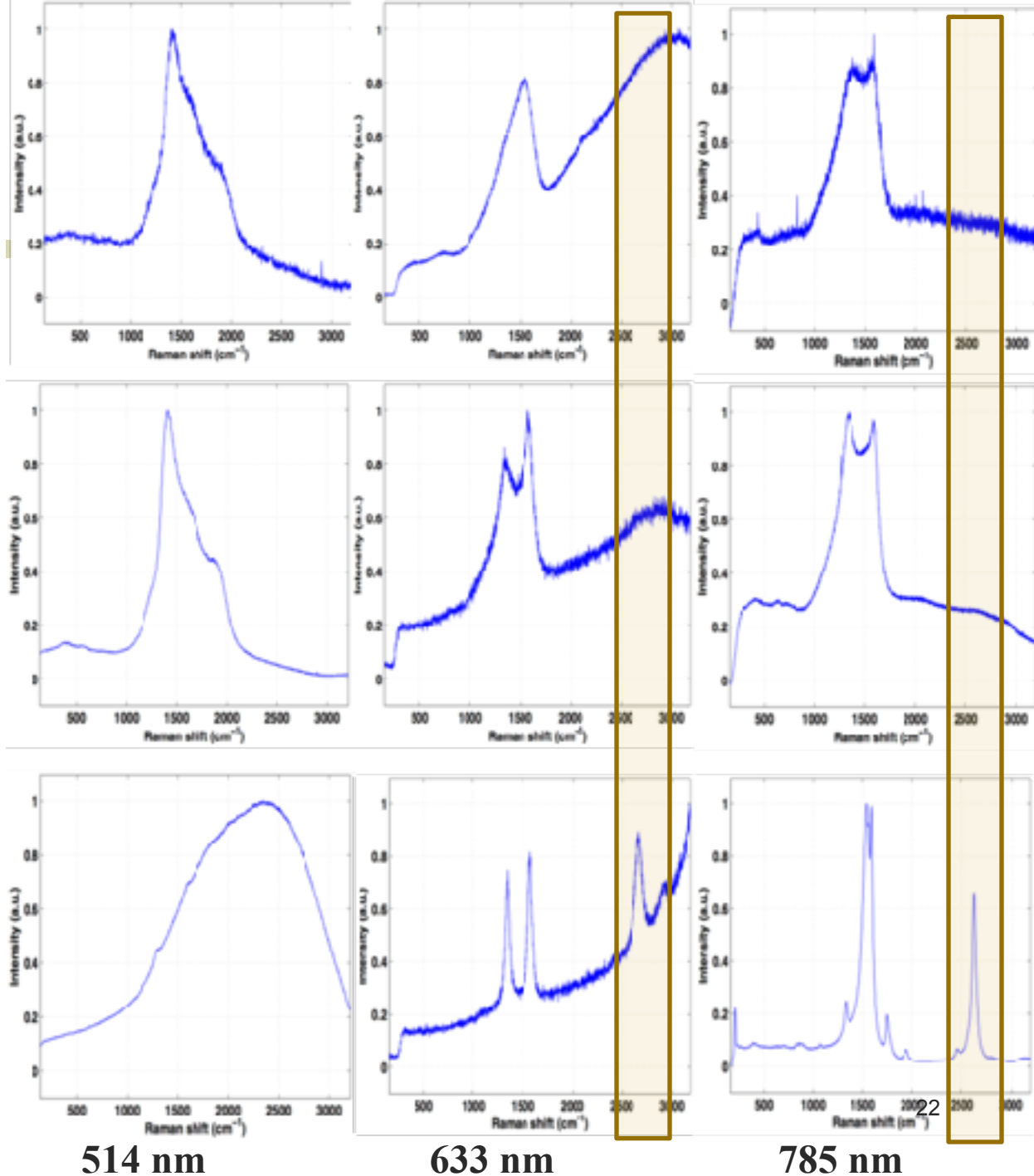
Recommandation NIOSH 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (8h) = LQ

Spectrométrie
Raman

Grille

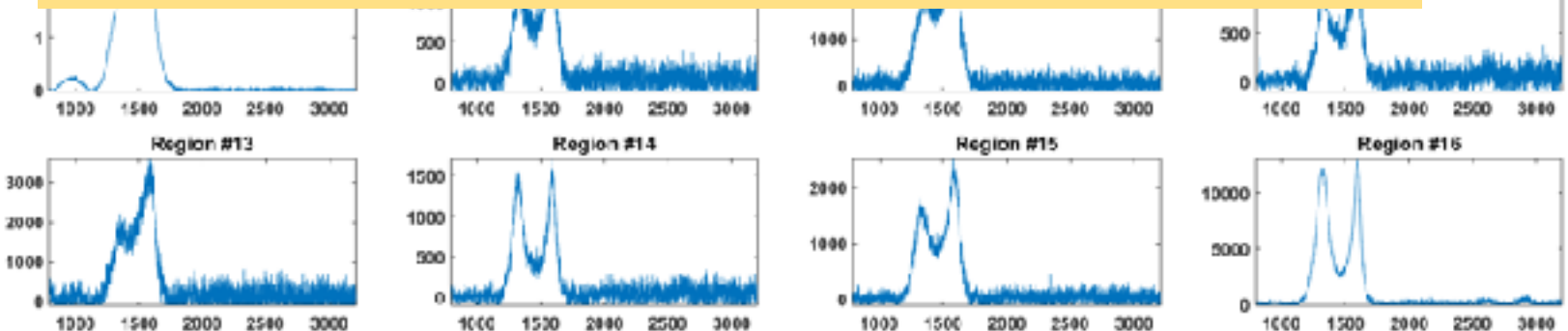
Grille +
BC

Grille +
SWCNT

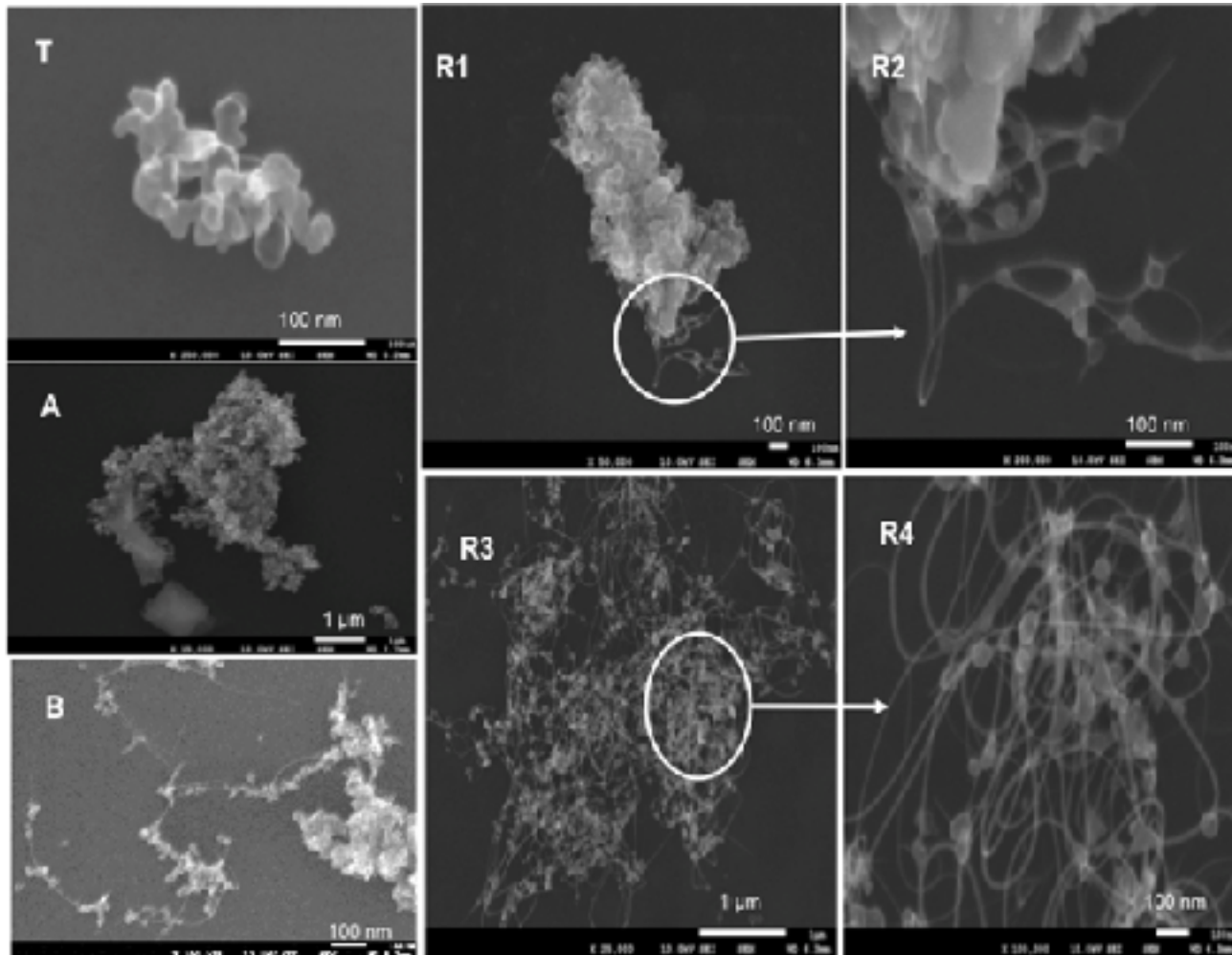


Raman – Nanotubes de carbone

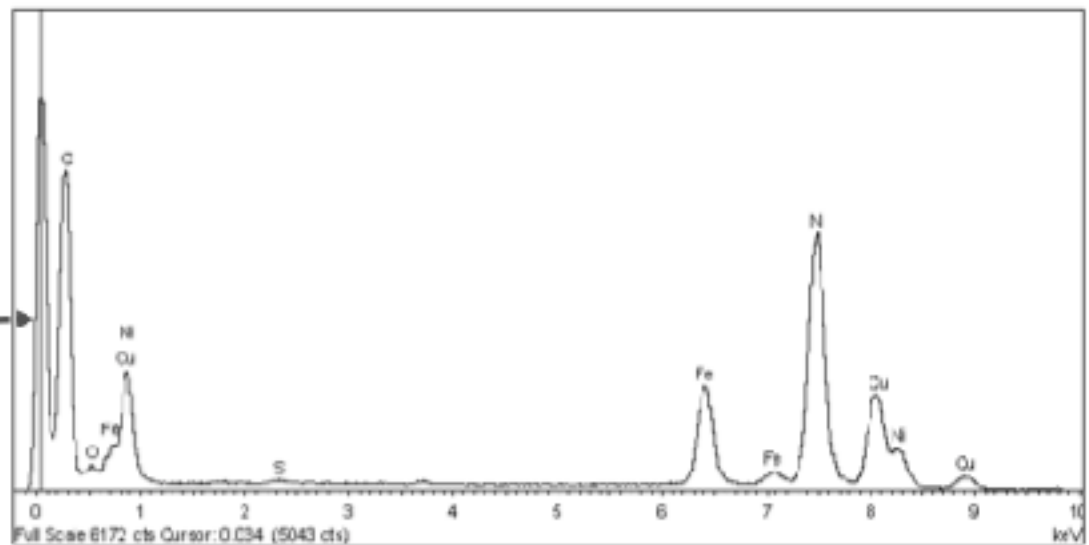
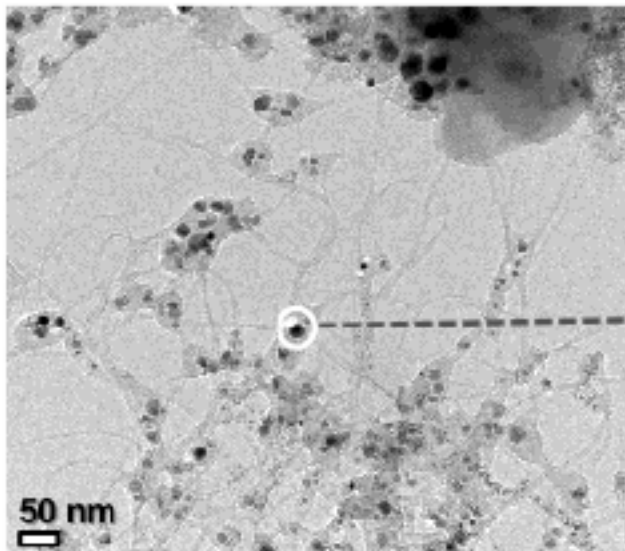
- En calibrant la bande du spectre de référence SWCNT à 100 %, les quantités de SWCNT dans les 4 échantillons sont estimées entre 2,5 et 5,8 %.



[Résultats - SWCNT



[Résultats –SWCNT]



Comptage fibres

Ouverture du MPS

Case	Nombre de structures observées
G-2+2	9
G-2+1	4
G-2-1	8
G-2-2	7
G-1-2	12
N-2+2	8
N-2+1	7
N-2-1	9
N-2-2	7
N+2+2	1
N+1+1	5
N+2-1	16
U-2+2	11
U-2+1	3
U-2-1	18

Concentration estimée : 0,108 SWCNT/cm³

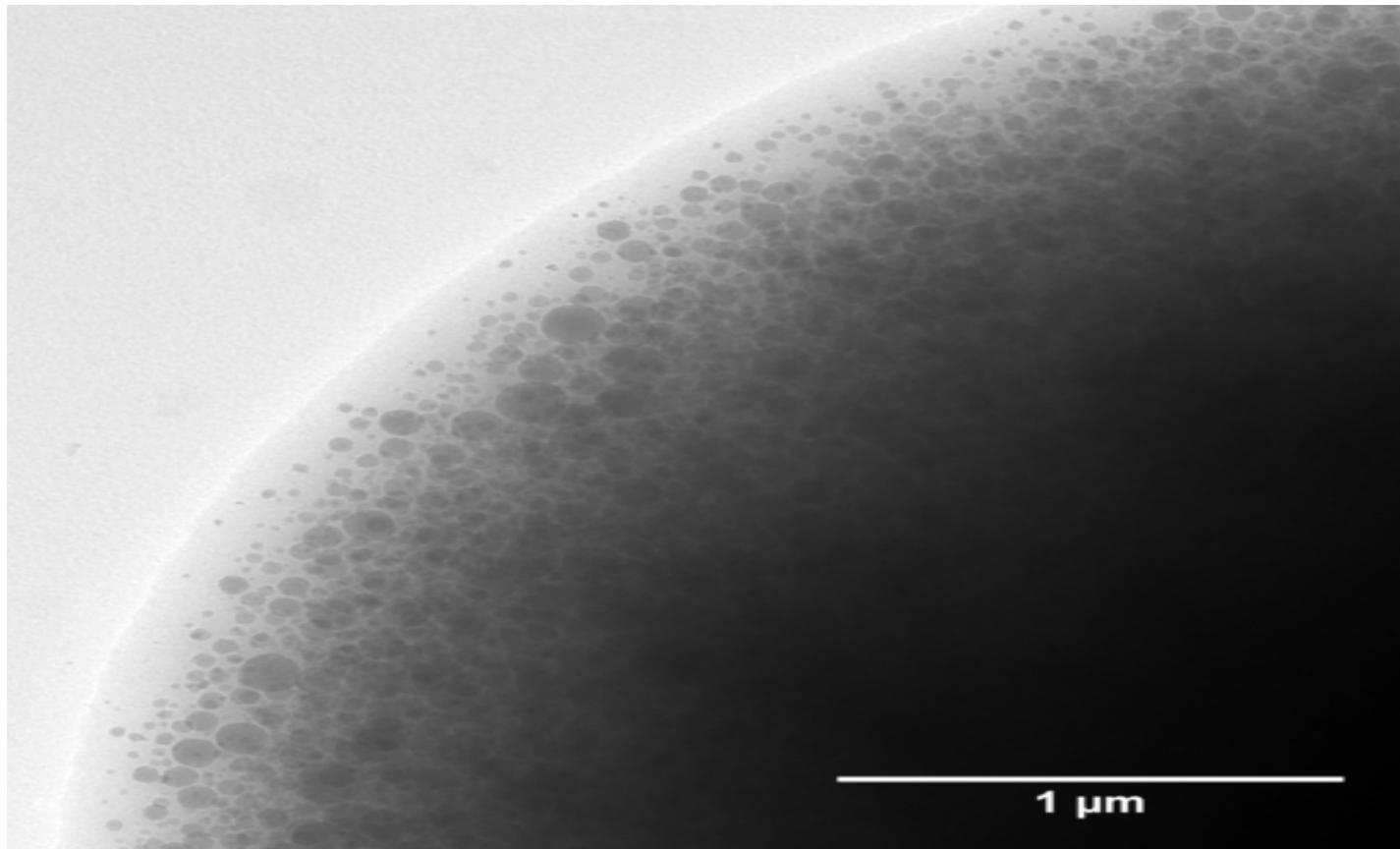
[Résultats – TiO₂ SiO₂]

Support de grille	TiO ₂		SiO ₂		Nombre d'ouvertures analysées	Nombre de particules par ouverture
	nombre	%	nombre	%		
MPS	151	39	236	61	2	194
Grille sur filtre	98	65	52	35	50	3

	TiO ₂		SiO ₂	
	compte	%	compte	%
plaque 1 (zone de vernissage)	57	83	12	17
plaque 2 (zone de vernissage)	61	86	10	14
plaque 3 (zone d'emballage)	6	35	11	65

Concentrations personnelles de TiO₂ déterminée par ICP-MS 36 µg/m³, 26 µg/m³ et 11 µg/m³ (Recommandation NIOSH 300 µg/m³)
27

[SiO_2 / TiO_2]



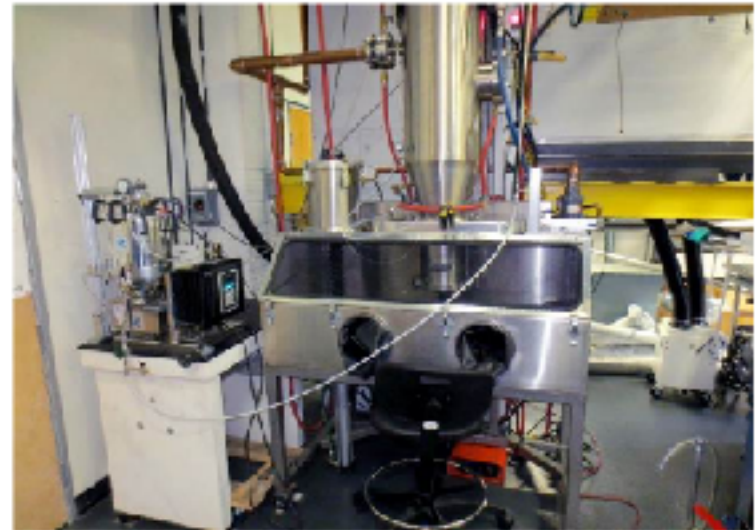
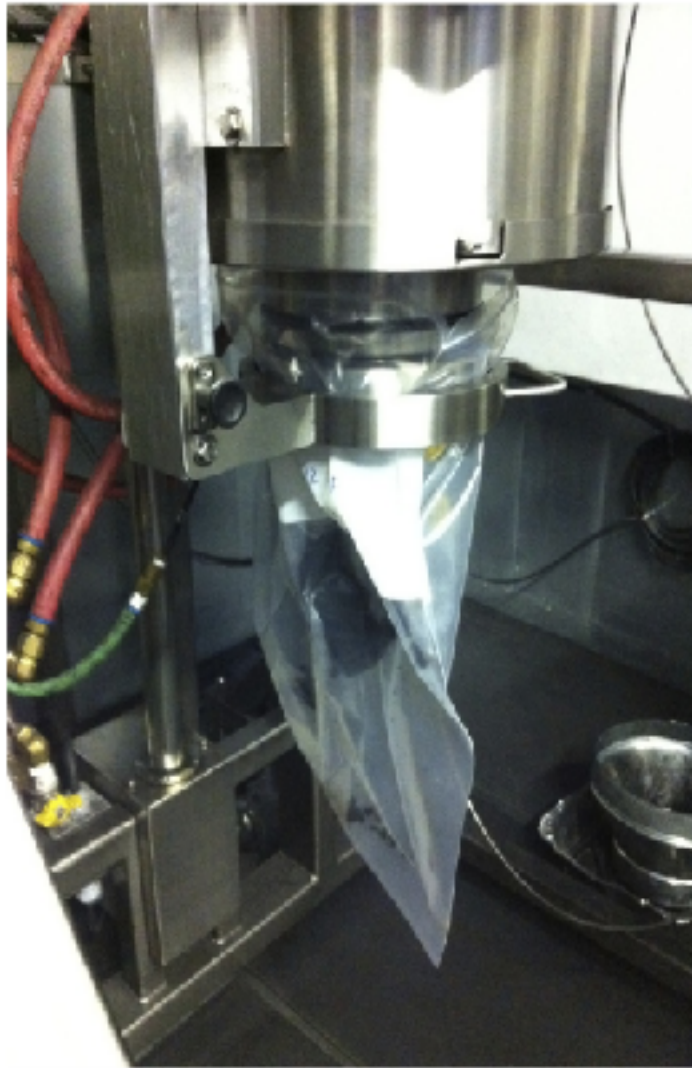
[Moyens de maîtrise]

- Boîtes à gants, hottes de laboratoire et/ou de systèmes de ventilation par captage à la source.
- Récupération de nanopoudres directement dans un sac étanche à la sortie du réacteur.
- Confinement de certaines étapes plus particulièrement susceptibles de générer des nanomatériaux dans des zones spécifiques
- Confinement complet du procédé dans une salle dédiée possédant son propre système de ventilation.
- Présence de vestiaires contigus (simple ou double).
- Équipements de protection personnelle respiratoire et cutanée
 - Demi-masque, masque complet, cagoule avec système filtrant, système filtrant motorisé ou encore système à adduction d'air.
 - Port de combinaison de type Tyvex® et de sarraus de laboratoire
 - Protectors avant-bras et gants

Captation à la source



Captation à la source



Boîte à gants « maison »



[Confinement des zones de travail]



Équipements de protection individuelle



Stratégie proposée

- ***Phase 1 : Évaluation préliminaire***
 - ILD afin d'identifier les tâches de travail qui génèrent des NMM.
 - Utilisation d'un CNC et d'un photomètre laser (portatifs, simples d'utilisation et pas de coût d'analyse).
 - Prélèvements dans l'air et sur les surfaces pour une analyse subséquente par microscopie (MPS + MEB/MET-EDS) permettant de confirmer la nature, la forme et l'état d'agglomération des NMM (20 particules).

- ***Phase 2 : Évaluation approfondie***
 - Quantification spécifique aux NMM évalués (ICP-MS, analyses de CE, gravimétrie).
 - Analyses surfaciques complémentaires afin d'évaluer la contamination des milieux de travail et les moyens de maîtrise en place (confinement, nettoyage des locaux, captation à la source).

[Autres recherches en cours]

- Projet MatPuf (Université de Bordeaux) (Anses / IRSST)
 - Évaluation des expositions professionnelles aux particules nanométriques. 2016-2018.
- « *Qualité de l'air dans les mines souterraines : maîtrise des émanations de moteurs diesel* » Projet financé par le FRQNT (2015-2018).
- « Évaluation des expositions professionnelles aux particules nanométriques non intentionnelles » Projet financé par l'IRSST (2016-2018).
- Subvention d'établissement de jeune chercheur en lien avec le Programme de bourses de carrière de niveau junior 1 FRQ – IRSST en santé et sécurité du travail. 2015-2019.
 - Évaluation et caractérisation des expositions professionnelles aux particules nanométriques

[Perspectives de recherches]

- Établir une démarche harmonisée pour la caractérisation en microscopie électronique
- Quantification des nanoparticules carbonées
- Usinage des matériaux composites et exposition des travailleurs
- Évaluation de la fraction « déposée » – *Nanoparticle Respiratory Deposition (NRD) sampler*



Remerciements

- Coauteurs du rapport : **Gilles L'Espérance, Cyril Catto, Philippe Plamondon, André Dufresne et Claude Ostiguy.**
- **Brigitte Roberge**
- Charlotte Allard, Michèle Bouchard, Denis Dieme, Étienne Dubé, Claude Émond, France Gagnon, Serge Kouassi, Jens Kroeger, Olivier Christian Mudaheranwa, Igor Pujalte et Michaela Skulinova.
- Ensemble des intervenants des entreprises et des laboratoires qui nous ont permis de réaliser les différentes interventions.
- Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail (IRSST) et Prima Québec (anciennement NanoQuébec).

[Références]

- Debia, M., L'Espérance G, Catto C, Plamondon, P, Dufresne, A et Ostiguy C. (2017) Évaluation des méthodes de prélèvement et de caractérisation de nanomatériaux manufacturés dans l'air et sur des surfaces des milieux de travail. Montréal, IRSST, 90 p.
- Kouassi, S., Ostiguy, C, Catto, C., Debia, M. (2017). Exposure Assessment in a Single-Walled Carbon Nanotubes Primary Manufacturer. *Annals of Occupational Hygiene*. 61(2):260-266.
- Debia, M. Bakhiyi, B. Ostiguy, C, Verbeek, J, Brouwer, D, Murashov, V. (2016). A systematic review of reported exposure to engineered nanomaterials. *Annals of Occupational Hygiene*. 60 (8): 916-935.
- Guseva Canu I.; Bateson, T.; Bouvard, V.; Debia, M.; Dion, C.; Savolainen, K.; Yu, I.L. (2016). Human exposure to carbon-based fibrous nanomaterials, a review" *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 219(2): 166-175.
- Ostiguy, C; Debia, M; Roberge, B; Dufresne, A. (2014) Nanomatériaux – Guide de bonnes pratiques favorisant la gestion des risques en milieu de travail, 2e édition. Études et recherches / Rapport R-840, Montréal, IRSST, 120 pages.
- Debia, M; Beaudry, C; Weichenthal, S; Tardif, R; Dufresne, A. (2012) Caractérisation et contrôle de l'exposition professionnelle aux nanoparticules et particules ultrafines. Études et recherches / Rapport R-746, Montréal, IRSST, 2012, 66 pages.