# DUSTINESS DE NANOMATERIAUX EN POUDRE : INTER-COMPARAISON DE QUATRE METHODES

C. Dazon<sup>1\*</sup>, O.Witschger<sup>1</sup>, S. Bau<sup>1</sup>, R. Payet<sup>1</sup>, K.A. Jensen<sup>2</sup>, E. Jankowska<sup>3</sup>, D.Bard<sup>4</sup>, I.Tuinman<sup>5</sup>, D. Dahmann<sup>6</sup> and P.Llewellyn<sup>7</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Métrologie des Aérosols, INRS, Vandœuvre, France <sup>2</sup> The Danish Nanosafety Centre, NRCWE, Copenhagen, Denmark <sup>3</sup> CIOP-PIB, Warsaw, Poland <sup>4</sup> HSE (Health & Safety Executive), Buxton, UK <sup>5</sup> TNO Quality of Life, Zeist, The Netherlands <sup>6</sup> IGF Institut für Gefahrstoff-Forschung, Germany <sup>6</sup> Laboratoire MADIREL - CNRS UMR 7246, Marseille, France \*claire.dazon@inrs.fr

## TITLE

Dustiness of nanomaterial in powder form: intercomparison of four methods

#### **ABSTRACT**

The so-called dustiness methods are increasingly recognized as relevant in the *a priori* evaluation of the exposures of workers handling nanomaterials in powder form. In this European project involving six European reference institutes in occupational health, a harmonized approach was elaborated and applied to the four dustiness methods that coexist in Europe. This approach was implemented on a series of ten nanomaterials produced and used on a large scale in the industry. On the basis of the results obtained, five CEN standards were proposed.

#### **RESUME**

Les méthodes dites de *dustiness* sont de plus en plus reconnues comme pertinentes dans le cadre de l'évaluation *a priori* des expositions des travailleurs manipulant des nanomatériaux en poudre. Dans ce projet européen impliquant six instituts européens référents en santé au travail, une approche harmonisée appliquée aux quatre méthodes qui coexistent en Europe a été définie. Cette approche a été mise en oeuvre sur une série de dix nanomatériaux produits et utilisés à grande échelle dans l'industrie. Sur la base des résultats obtenus, cinq normes CEN ont été proposées.

KEYWORDS: Nanomaterial, dustiness, intercomparison / MOTS-CLÉS: Nanomatériau, dustiness, intercomparison

#### 1. INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Les nanomatériaux manufacturés (NM) sont des substances de plus en plus répandues dans le monde du travail car elles entrent dans la composition d'une grande variété de produits. Les entreprises, de la TPE à la grande entreprise, ainsi que les laboratoires de recherche fabriquant, utilisant ou distribuant des NM sont chaque jour plus nombreux. Le dernier bilan de la déclaration obligatoire R-Nano (MEDDE 2014) fait état de près de 400 kt de NM produits ou importés en France, la part de la production étant de l'ordre de 70%.

C'est sous la forme poudre que les NM restent à ce jour le plus couramment utilisés dans le monde du travail (Virji et al. 2014, Wohlleben et al. 2015). Ces poudres constituent évidemment une source potentielle d'exposition des salariés à partir du moment où elles sont manipulées ou plus simplement exposées à différents stress physiques (ex. vibration) et/ou à un écoulement d'air pouvant provoquer une mise en suspension et un transfert dans l'air des lieux de travail. Les applications des NM s'intensifiant, les situations d'expositions professionnelles aux aérosols issus d'opérations mettant en œuvre des poudres se multiplient sur l'ensemble du cycle de vie (production, mise en œuvre, élimination et recyclage) ainsi que le nombre de salariés exposés.

Malgré le grand nombre de recherches menées ces 10 dernières années, les éléments essentiels à l'évaluation des risques professionnels liés à la manipulation de NM demeurent parcellaires, notamment en raison du manque de connaissances sur les expositions des salariés.

C'est dans ce contexte, où la nécessité de disposer d'approches simplifiées d'évaluation des expositions pour les NM est devenu manifeste, que des méthodes dites de *dustiness* (ou pulvérulence) ont commencé à se développer.

Le terme dustiness, qui est un terme générique désignant la propension qu'à une poudre à émettre un aérosol lorsqu'elle est manipulée, peut se traduire, par exemple, par un indice relatif à la métrique masse [mg/kg]. Il existe plusieurs paramètres d'influence liés à la poudre (état, propriétés physico-chimiques), au processus de mis en suspension (mode, niveau d'énergie) et aux conditions environnementales.

En Europe, ce sont principalement quatre méthodes qui coexistent pour les nanomatériaux (Jensen et al. 2016): le tambour rotatif (RD), la chute continue (CD), le petit tambour rotatif (SRD) et le vortex shaker (VS). Ces quatre méthodes qui diffèrent notamment par leur principe de mise en suspension (multiples chutes, chute continue, vibration) sont supposées simuler différents scénarii d'exposition que l'on peut retrouver dans les opérations de transvasement, d'échantillonnage, de récupération, de pesée, de mélange, de séchage, de conditionnement des poudres et de nettoyage des postes de travail.

Des travaux réalisés dans le cadre de projets européens (Jensen et Levin 2012, Witschger, Bianchi *et al.* 2013, Witschger, Dazon *et al.* 2017) il ressort un manque évident d'harmonisation entre ces différentes méthodes, ce qui questionne leur pertinence dans le cadre de l'évaluation *a priori* des expositions et des risques pour les travailleurs manipulant des nanomatériaux en poudre.

Dans ce contexte, un programme de recherche pré-normative a été réalisé avec comme objectif principal le développement d'une approche harmonisée de la *dustiness* pour les nanomatériaux sous forme de poudre en tenant compte des quatre méthodes qui coexistent en Europe.

## 2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

Les différentes phases du projet sont illustrées sur la Figure 1. Ce projet a été conçu de sorte que chacune des méthodes devait être mise en œuvre dans deux instituts différents afin d'en évaluer la reproductibilité.

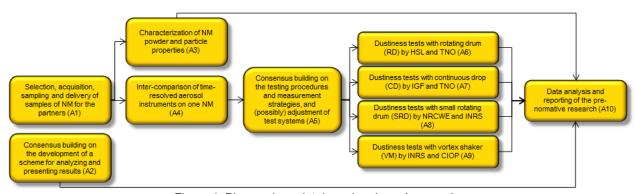


Figure 1: Phases du projet de recherche pré-normative.

Dix matériaux produits en France, en Europe et aux Etats-Unis et utilisés à grande échelle sous forme de poudre dans l'industrie et faisant partie a priori de la catégorie des nanomatériaux ont été choisis et caractérisés : deux BaSO<sub>4</sub>, deux CaCO<sub>3</sub>, quatre TiO<sub>2</sub> et deux SiO<sub>2</sub> amorphes.

Compte tenu de l'absence de données techniques sur ces poudres industrielles, ces dernières ont été caractérisées à l'aide de différentes méthodes : thermogravimétrie (teneur en eau), adsorption de gaz (surface spécifique), microscopie électronique à balayage et à transmission (forme et taille des particules primaires et leurs agrégats), pycnométrie Hélium (densité vraie), gravimétrie (densité bulk), diffraction des rayons X (phase cristalline, taille moyenne des cristallites), diffraction laser (granulométrie des poudres) et méthode du tambour rotatif (RD) prescrite dans la norme européenne EN 15051-2 2016 (indice de dustiness en masse suivant les trois fractions conventionnelles). Pour ces différentes méthodes, des protocoles standards ont été mis en œuvre. Certaines ont fait l'objet d'une intercomparaison entre différents laboratoires.

L'harmonisation a concerné plusieurs étapes essentielles que sont la préparation et le conditionnement des échantillons de poudres (50% HR, 24h), la ligne d'échantillonnage et les conditions aérauliques d'essai (air filtré à 50% HR), la méthodologie de mesure et le traitement des données.

La méthodologie de mesure harmonisée est basée sur l'utilisation de : 1) un cyclone en fraction alvéolaire pour l'échantillonnage gravimétrique, 2) un compteur de particules (CNC) comme instrument de référence pour la mesure de la concentration en nombre, 3) l'échantillonneur Mini Particle Sampler (MPS, Ecomesure, France) pour la collecte de particules en vue d'observations / analyses par microscopie électronique, 4) l'impacteur en cascade basse pression à mesure électrique ELPI (normal ou version +, Dekati, Finlande) pour la mesure de la granulométrie des aérosols.

Concernant le traitement des données, de nouveaux paramètres sont proposés pour qualifier la dustiness des nanomatériaux en poudre en plus de l'indice en masse : indice de dustiness en nombre [1/mg] et indice de dustiness en surface [m²/kg], taux d'émission en nombre de particules [1/mg.s]. De plus, la distribution granulométrique de l'aérosol émis est caractérisée suivant leur(s) mode(s).

Pour chaque matériau, des expériences ont été réalisées avec les quatre méthodes dupliquées. Par ailleurs, chaque expérience a été répétée trois fois.

### 3. RÉSULTATS

Les résultats de caractérisation montrent que les différentes poudres industrielles choisies possèdent des propriétés physico-chimiques très différentes. Par exemple, les surfaces spécifiques des poudres s'étendent entre 5 m²/g et 550 m²/g. Leurs teneurs en eau couvrent une plage allant de 0.3% à près de 15 % et les tailles moyennes des particules primaires vont de 5 nm environ à 130 nm.

L'ensemble du programme expérimental a conduit à une base de données « dustiness » d'environ 250 valeurs pour chaque paramètre.

Les résultats obtenus en termes d'indices de dustiness en nombre et en masse montrent une bonne répétabilité. Par exemple, les coefficients de variation sont typiquement compris entre 10% et 25% pour les quatre méthodes. Concernant la reproductibilité inter-laboratoire, seuls des résultats ont été obtenus pour la méthode du tambour rotatif (RD) avec un coefficient de régression (R²) de 0.99 et de corrélation de 1.00 et 1.05 sur les indices de dustiness en nombre et en masse respectivement.

Les résultats concernant l'inter-comparaison des méthodes sont donnés sur la Figure 2. Dans ce graphe, les indices de dustiness en nombre des méthodes VS, SRD et CD sont comparés à ceux du tambour rotatif (RD) choisi comme méthode de référence. L'analyse des résultats indique que les méthodes ne sont pas corrélées. On observe toute chose égale par ailleurs, que la méthode VS conduit à des indices de dustiness en nombre nettement plus élevés que les autres méthodes. Ceci s'interprète par le fait que la méthode VS met en œuvre d'avantage d'énergie (vibration). Cette observation est en accord avec les données préalablement obtenues sur un nombre plus restreints de matériaux (Tsai, Lin *et al.* 2012).

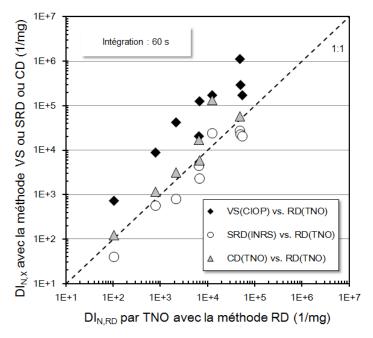


Figure 2: Comparaison des indices de dustiness en nombre pour une méthode X donnée  $DI_{N,X}$  obtenus dans plusieurs instituts (CIOP, INRS TNO) par rapport aux indices de dustiness en nombre sur le tambour rotatif (RD)  $DI_{N,RD}$  obtenus au TNO.

Concernant la granulométrie des aérosols obtenus avec les différentes méthodes, on observe généralement des distributions de type monomodal; dans quelques cas des distributions bimodales ont toutefois été observées. La Figure 3 compare les modes (maxima des distributions) pour l'ensemble des matériaux

étudiés et des méthodes. Les modes obtenus couvrent une gamme de diamètre équivalent aérodynamique comprise entre  $\sim 1~\mu m$  et  $\sim 2.5~\mu m$ . Ces résultats sont confirmés par les observations microscopiques. Contrairement aux indices de dustiness, les quatre méthodes produisent des aérosols de granulométries similaires.

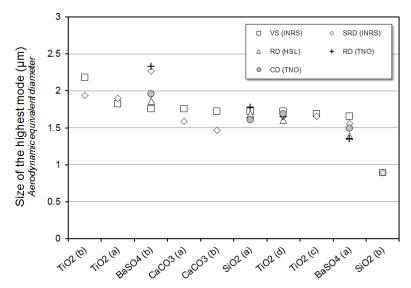


Figure 3 : Comparaison des tailles moyennes (3 répétitions) des modes obtenus avec les quatre méthodes de dustiness. Les tailles sont données en diamètre équivalent aérodynamique (μm). Toutes les mesures ont été réalisées avec un ELPI+ sauf pour les méthodes VS et SRD à l'INRS mettant en oeuvre un ELPI.

#### 4. CONCLUSION

Dans ce projet européen impliquant six instituts européens référents en santé au travail, une approche harmonisée appliquée aux quatre méthodes de dustiness qui coexistent en Europe a été définie. Cette approche a été mise en oeuvre sur une série de dix nanomatériaux produits et utilisés à grande échelle dans l'industrie. A partir des données obtenues et de l'expérience acquise et partagée entre les différents partenaires, cinq nouvelles normes européennes ont été élaborées dans le cadre du CEN / TC137 / WG3 « Assessment of workplace exposure to chemical and biological agents – Particle matter ».

Par ailleurs, de nouvelles perspectives de recherche ont été soulignées telles que la performance d'instruments de métrologie des aérosols en temps réel vis-à-vis des aérosols générés à partir de poudres ou encore le développement d'outils opérationnels pour l'analyse de particules collectées (agglomérats, agrégats) par microscopie électronique.

This publication and the work it describes were funded by the European Commission, as part of mandate M/461 'Nanotechnologies. Its contents, including any opinions and/or conclusions expressed, are those of the authors alone and do not necessarily reflect HSE policy.

EN 15051-2 (2016) Workplace exposure - Measurement of the dustiness of bulk materials - Part 2: Rotating drum method; December 2016: 13p

Jensen, K.A. and Levin, M. (2012). Dustiness properties of powder ENPs (Deliverable 3.1a). European Union, NANODEVICE Project: 39p

Jensen, K.A., Levin, M., and Witschger, O. (2016) Methods for Testing Dustiness, in Nanomaterial Characterization – An Introduction, ed. Tantra, R. (Wiley & Sons), pp. 209-230

MEDDE (2014) Éléments issus des déclarations des substances à l'état nanoparticulaire. Rapport d'étude 2014. Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie. 135 p.

Tsai, C.-J., G.-Y. Lin, C.-N. Liu, C.-E. He and C.-W. Chen (2012). "Characteristic of nanoparticles generated from different nano-powders by using different dispersion methods." <u>Journal of Nanoparticle Research</u> **14**(4): 1-12.

Virji, M. A., Stefaniak, A. B. (2014) A Review of Engineered Nanomaterial Manufacturing Processes and Associated Exposures. In Comprehensive Materials Processing. Édité par N. Bassim. Elsevier Ltd., Vol. 8, 103–125

Witschger, O., Bianchi, B., Bau, S., Levin, M., Koponen, I.K. and Jensen, K.A. (2013). Dustiness of NANOGENOTOX nanomaterials using the NRCWE small rotating drum and the INRS Vortex shaker (Deliverable 4.6. European Union, NANOGENOTOX Joint Action: 41p

Witschger, O., Dazon, C., Payet, R., Bau, S., Koponen, I.K., Brossel, D., Jensen, K.A. (2017). Dustiness of carbon nanotubes using three different methods (Deliverable 3.02). European Union, NANOREG: 72p

Wohlleben, W., Kuhlbusch, T.A.J., Schnekenburger, J., Lehr, C.-M. (2015) Safety of nanomaterials along their lifecycle. Release, Exposure and Human Hazards. CRC Press, 444 p.