

SDIS
du Bas-Rhin

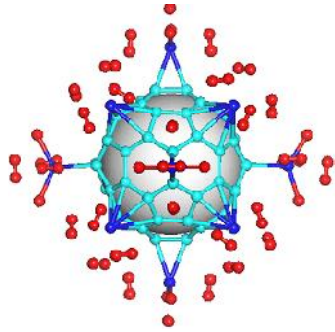


INCENDIE et SECOURS

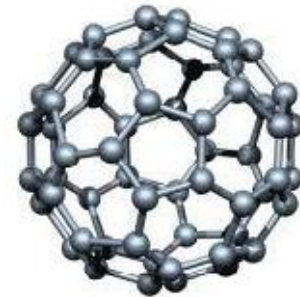
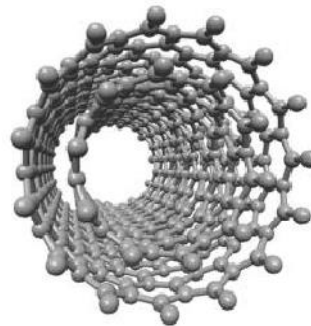
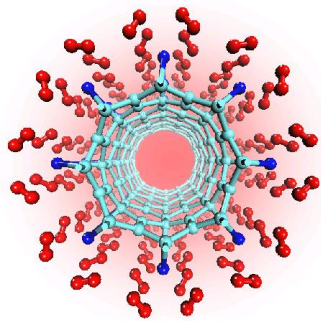
Rencontre-débat du SPPPI

Mardi 13 septembre 2016

Nanomatériaux et micro-polluants



NANOPARTICULES



SOMMAIRE

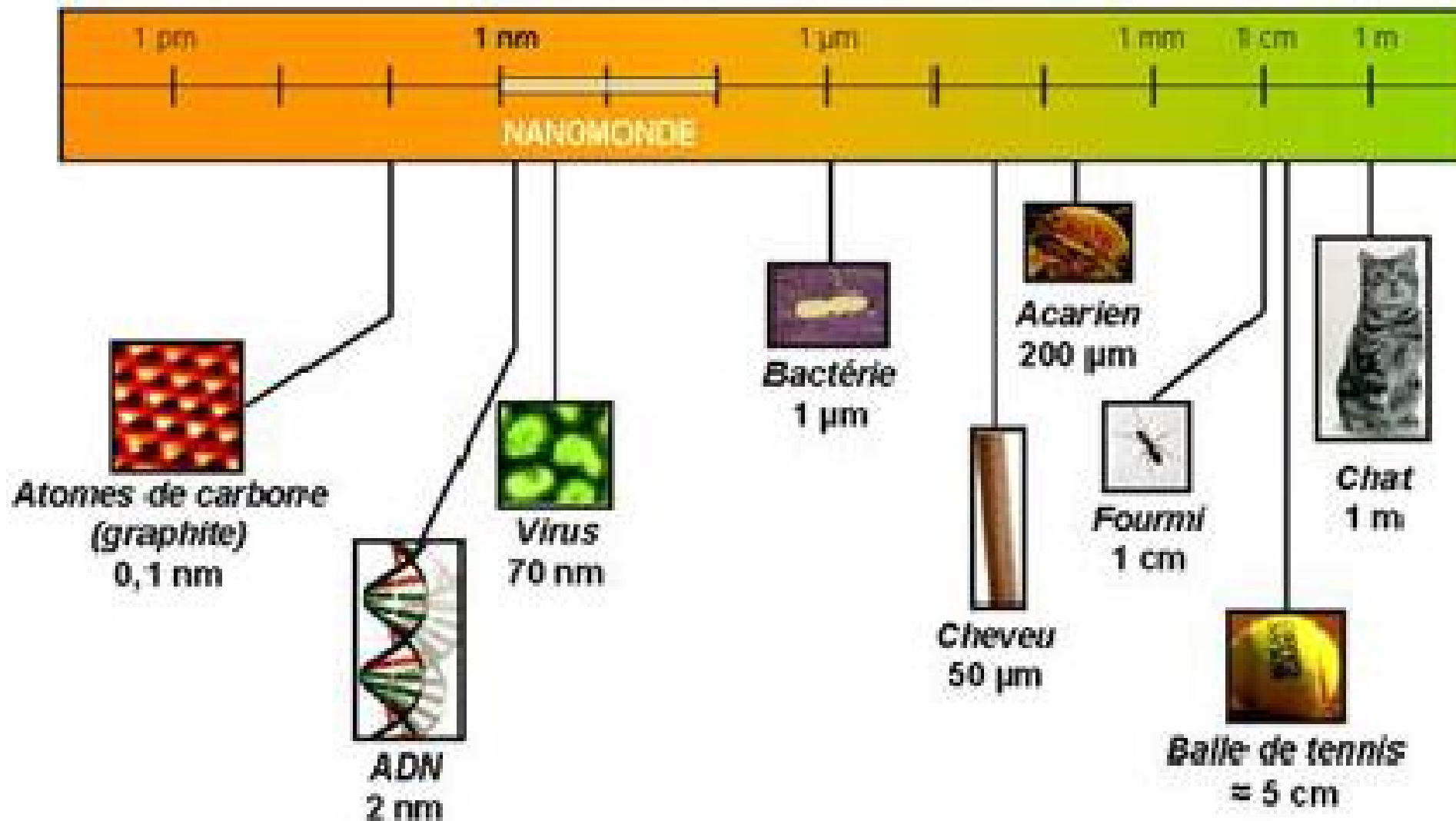
- " Qu'est-ce qu'une nanoparticule ?
- " Risques liés aux nanoparticules
- " Interventions avec des nanoparticules
 - . Protection des intervenants
 - . Secours à personne
 - . Incendie/Explosion
 - . Déversement
 - . Retour à la normale
- " Mesures de prévision
- " Conclusion

Sources

Mémoire de stage de Conseiller Risques Chimiques à l'ENSOSP :
« Les nanomatériaux : enjeux, risques et éléments de réflexion sur la réponse opérationnelle des sapeurs-pompiers. »

Explosions de poussières - application aux nanoparticules
Stage de maintien d'acquis des conseillers techniques en risques chimiques
Intervention de l'INERIS - Direction des Risques Accidentels

Études réalisées par le CEA de Fontenay-Aux-Roses et de Grenoble (PMR/DRT ; PMR/DPSN ; PMR/DRT/FLS39), précurseur dans ce domaine, qui a notamment participé aux études réalisées dans le cadre du plan Nano-INNOV.



« Il y a autant de différence entre une orange et la Terre qu'entre une orange et un nano-objet. »

1 dimension < 100 nm : feuillets (graphènes ou argiles) ;

Exemples : nanocouches de silicium, nanofilms de titanate de strontium.

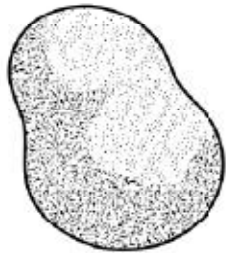
2 dimensions < 100 nm : nanofibres, nanotubes, nanofilaments ou nanobâtonnets ;

Exemples : nanotubes de carbone, nanotubes de nitrure de bore, nanofibres de polyester.

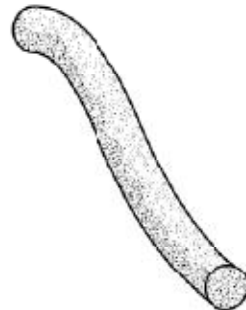
3 dimensions < 100 nm : nanoparticules (auparavant appelées PUF),

nanocristaux, grains quantiques (semi-conducteurs), fullerènes et dendrimères.

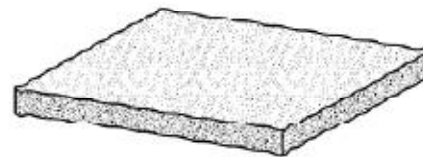
Exemples : dioxyde de titane, alumine, noir de carbone, silice, fullerènes, fumées de soudage, émissions de moteur diesel, fumées de volcan.



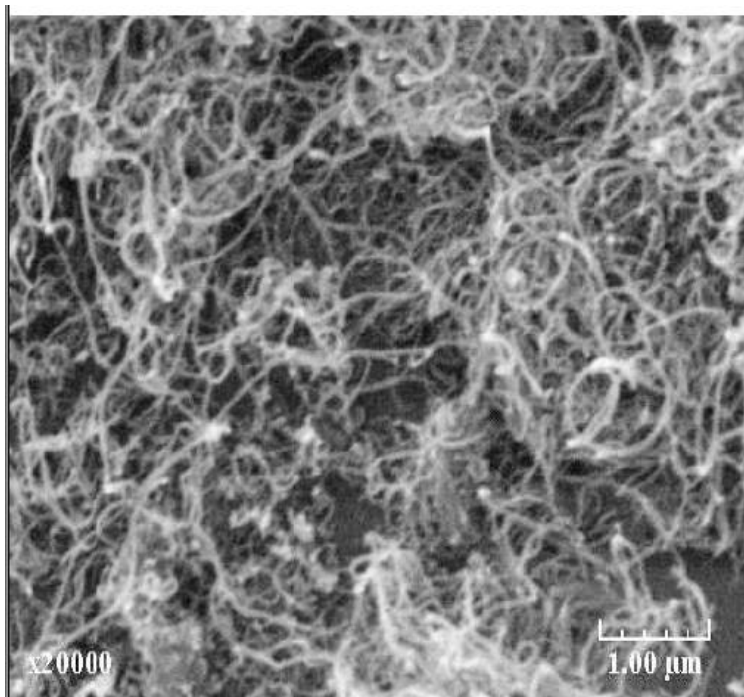
nanoparticule



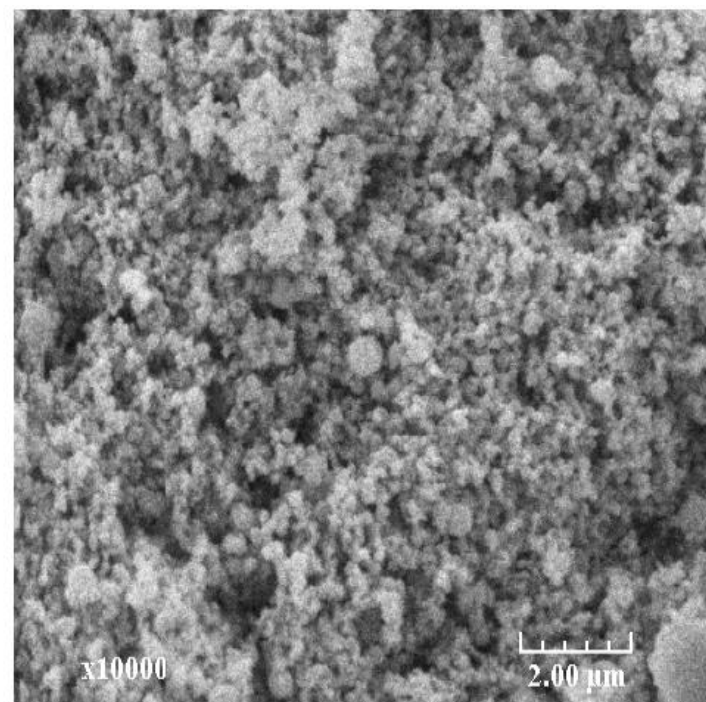
nanofibre



nanofeuillet



Nanotubes de carbone (NTC)



Al

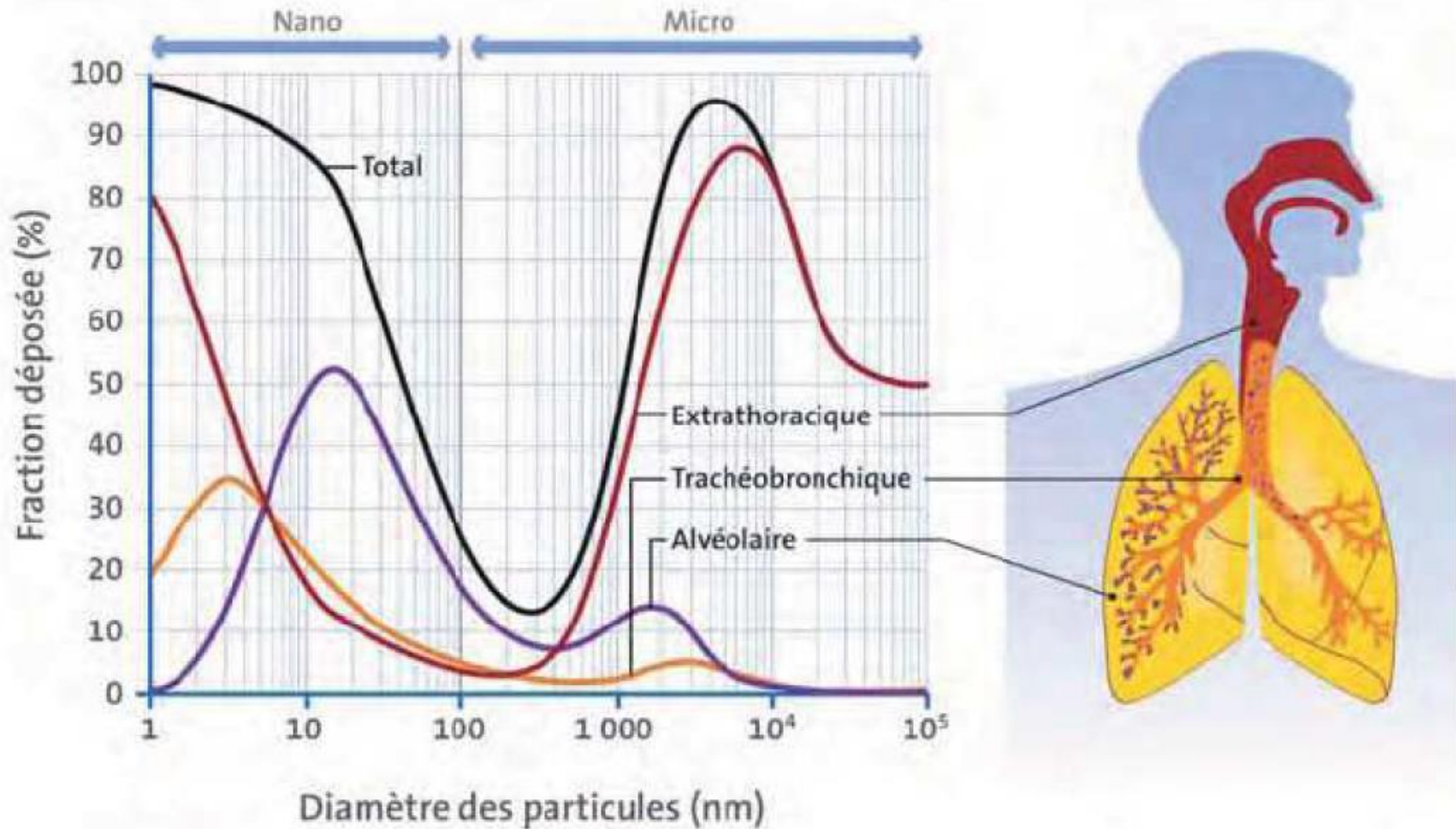
Propriétés :

- l'effet sur les propriétés mécaniques se traduit par un phénomène de **superplasticité** ;
- les propriétés électriques peuvent être modifiées considérablement en terme de **conductivité** de matériaux réputés isolants ;
- les propriétés **optiques** du matériau sont améliorées du fait des dimensions des nanoparticules inférieures aux longueurs d'onde de la lumière visible ;
- les propriétés de **transfert thermique** peuvent être améliorées par ajout de nanoparticules ;
- l'incorporation d'argile augmente les propriétés de **barrière vis-à-vis de l'eau et des gaz** ;
- **le comportement au feu des polymères peut être amélioré par utilisation de nanocomposites silicate-polymère** ;
- la variation de dimension des domaines cristallins a un effet très important sur les **propriétés magnétiques** des matériaux ;
- les **propriétés catalytiques** des matériaux sont modifiées à l'exemple des nanoparticules d'or dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone.

secteur d'activité	exemples d'applications actuelles et envisagées
automobile aéronautique & espace	<i>matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anticorrosion et anti-salissures ; 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</i>
électronique & communications	<i>mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapide ; technologies sans fil ; écrans plats</i>
chimie & matériaux	<i>pigments ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multifonctionnels ; vitres anti-salissures et autonettoyante ; textiles et revêtements antibactériens et ultra résistants ; membranes pour la séparation des matériaux (traitement de l'eau) ; couches ou multicouches fonctionnelles : isolation thermique</i>
pharmacie biomédical & biotechnologie	<i>médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces biocompatibles pour implants ; vaccins oraux ; régénération des os et des tissus ; kits d'autodiagnostic</i>
cosmétique	<i>crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice plus abrasives ; maquillage et notamment rouge à lèvres avec une meilleure tenue</i>
santé	<i>appareils et moyens de diagnostic miniaturisés et nano détection ; tissus et implants munis de revêtements améliorant la biocompatibilité et la bio activité ; capteurs multifonctionnels ; analyses d'ADN ; membranes pour dialyse ; destruction de tumeurs par chauffage ; thérapie génique : nanovecteurs pour transfert de gènes ; microchirurgie et médecine réparatrice : nano-implants et prothèses</i>
énergie	<i>cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; photosynthèse artificielle (énergie «verte») ; entreposage d'hydrogène combustible</i>
environnement & écologie	<i>diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultra pure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; couches non toxiques fonctionnelles de capteurs pour la dépollution environnementale ; récupération et recyclage des ressources existantes ; analyseurs chimiques spécifiques</i>
défense	<i>détecteurs et correcteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux mêmes</i>
secteur manufacturier	<i>ingénierie de précision pour la production de nouvelles générations de microscopes et d'instruments de mesure et de nouveaux outils pour manipuler la matière au niveau atomique</i>

Risques associés aux nanoparticules

- Dangers identifiés :
 - Toxicité des nanoparticules
 - Nanoparticules comme vecteurs de toxiques adsorbés en surface
 - Oxydabilité (incendie / explosion)
- Facteurs influents :
 - Composition chimique
 - Dimension et forme des particules
 - Surface spécifique
- Voies d'exposition :
 - Inhalation
 - Ingestion
 - Peau



Caractérisation de l'exposition

- Mesures dans l'air



- Pas de méthodes normalisées à ce jour
 - Concentration en surface ($\mu\text{m}^2/\text{m}^3$)
 - Concentration en nombre (nombre/ cm^3)
 - Distribution granulométrique
 - Composition chimique
 - Structure cristalline

Comportement des particules dans l'air

- **Gaz** diffusion = tend vers une concentration homogène dans l'espace

- **Particules** (inertes ou biologiques) = gravité

diamètre μm	temps pour un mètre de chute
100	qqs secondes
10	5 min
1	10 heures
0,1	40 jours
0,01	dix ans

Tableau : sédimentation des particules dans l'air calme

Effets pathogènes possibles

Les résultats d'études de génotoxicité de nanoparticules sont peu nombreux et parfois contradictoires.

Ces résultats soulignent l'importance de développer ces recherches, mais en l'état actuel des connaissances, il est impossible d'exclure que les nanoparticules puissent avoir des effets génotoxiques, mutagènes ou cancérogènes.

Contexte réglementaire

” Pas de valeur limite définie en France

” Quelques valeurs définies, mais sans garanties :

Ex. : NIOSH => nanotubes de carbone : $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$

” Classifications CIRC (non classés par l'UE) :

- Noir de carbone : Cancérogène possible chez l'homme (2B)
- Dioxyde de titane : Cancérogène possible chez l'homme (2B)

Dangers d'inflammation et d'explosion

- Comme les particules de taille micrométrique, les suspensions de nanoparticules forment des ATEX
- Très peu de données disponibles
- En général, plus les particules sont fines, plus la sensibilité à l'inflammation et la sévérité de l'explosion augmentent.

L'oxydabilité augmente avec augmentation de la surface spécifique.

Questions actuelles

- Modification du régime d'échanges thermiques ?
 - La conduction n'est plus prépondérante, au profit du rayonnement
 - En théorie : transition vers la détonation possible
- Comportement similaire à celui d'un gaz ?
- Modèles actuels (micrométrie) à revoir ?
- Dispositifs expérimentaux de caractérisation (inflammabilité et explosivité)
à revoir ?

Interventions en présence de nanoparticules



Exemple de pictogramme « Risque d'exposition aux nanoparticules »
Source : INRS ED6115



Quels EPI ?

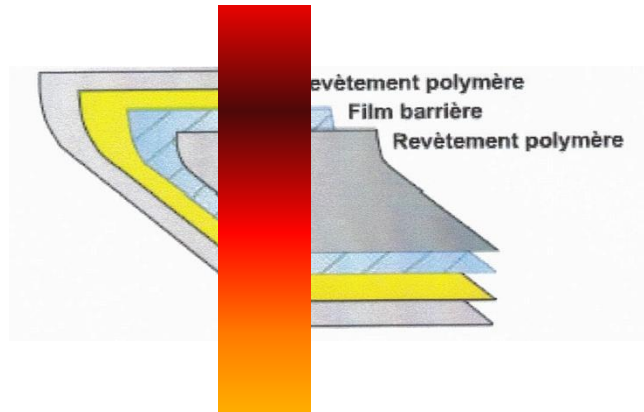


Protection suffisante ?

Devenir des EPI ?



Quels EPI ?



Peut-il y avoir perméation de nanoparticules dans les couches textiles ?

Protection chimique complète

EN 374



Quels EPI ?

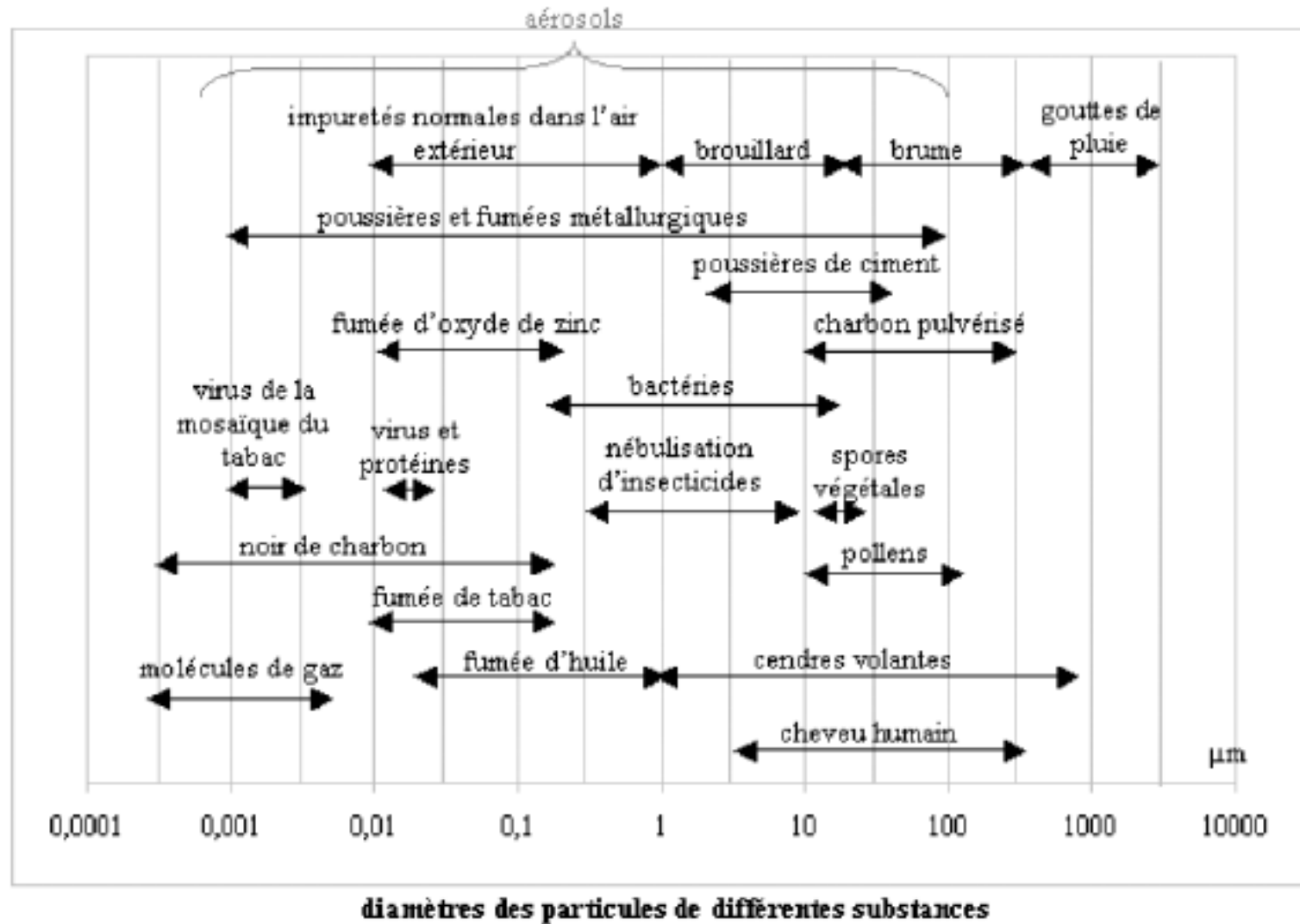


Les classes de particules: Capacité de filtration

Catégories de filtres pour particules	Utilisation (protection) contre	Teneur en matières toxiques maximales admissibles
P1 faible efficacité	Particules de matières inertes conformément à ma liste des valeurs MAK (poussière fine à teneur en quartz uniquement s'il est certain que la teneur MAK ne soit pas atteinte dans l'air respiré)	
P2 efficacité moyenne 97%	1. Particules de matières faiblement toxiques (présentant des risques physiologiques faibles) a) repérées suivant le règlement sur les matières dangereuses par X_n ou X_i combiné à R20, R22, R37, R42, S22, S23, S38 ou S42 b) pour lesquelles une valeur $MAK > 0,1 \text{ mg/m}^3$ a été définie 2. Particules d'amiante	10 fois la valeur MAK ou équivalent
P3 grande efficacité colloïdal > filtration à 99,99% nucléaire > filtration à 99,999%	1. Particules de matières toxiques ou très toxiques a) repérées suivant le règlement sur les matières dangereuses par T combinés à R20, R22, R37, R42, S22, S23, S38 ou S42 b) pour lesquelles une valeur $MAK < 0,1 \text{ mg/m}^3$ a été définie 2. Particules de matières cancérigènes conformément à l'annexe II du règlement sur les matières dangereuses n°1 (avec amiante également P2) 3. Particules de matières radioactives 4. Pores, bactéries, virus, enzymes	Combiné avec un masque complet 200 fois la valeur MAK ou équivalent

Selon EN 141, les filtres sont testés avec des aérosols NaCl / huile de paraffine sous un débit de 95 l/min ; taille mini de 0,1 à 0,2 μm (particules liquides + solides)

Taille des contaminants (ordre de grandeurs)



Secours à victime en ambiance « nano »

- priorité à la détresse vitale sur toute autre considération ;
- sur-habillage de la personne souillée afin d'éviter la dissémination de nanoparticules ;
- soustraction au milieu souillé ;
- gestes de premiers secours ;
- nettoyage ;
- évacuation en milieu hospitalier adapté .

Après sa prise en charge dans la zone d'exclusion et son extraction, la victime peut être nettoyée avec précaution afin de limiter la dispersion et la remise en suspension de nanoparticules.

L'objectif est de transférer les nanoparticules de la voie sèche à la voie liquide, plus facile à gérer, en limitant au strict minimum la quantité de liquide employée.

L'utilisation d'un pulvérisateur à main, comportant de l'eau additionnée ou non d'un tensio-actif, complété par des lingettes absorbantes peut s'avérer suffisant.

Incendie - explosion

- choix du mode d'extinction : se conformer aux consignes de l'industriel (par ex. inertage à l'azote ou au dioxyde de carbone) ;
- vigilance sur la présence de nanoparticules dans les fumées d'incendie ;
- port d'une protection respiratoire lors de la phase de déblai ;
- si possible collecte des eaux d'extinction (le principe de précaution incite à collecter les eaux d'extinction qui peuvent ensuite être traitées par une filière spécialisée)
- nettoyage/décontamination des personnels intervenus dans la phase active ;
- gestion des déblais considérés comme déchets dangereux.

Déversement, rupture de confinement

- anticipation du danger d'explosion ;

-décision du retour à la normale.

La fin d'intervention nécessite la définition d'une **valeur seuil libératoire** qui n'existe pas à l'heure actuelle.

Retour à la normale

La problématique de la gestion des polluants et des effluents doit être précoce. Il convient d'organiser leur récupération soit par tissus absorbants ou dans une bâche si la quantité de solide et/ou de liquide est significative.

À ce jour, il n'existe pas de seuil libérateur d'une victime souillée ou d'un sol pollué par des nanoparticules. Néanmoins, il vaut mieux nettoyer que ne rien faire du tout et se voir reprocher a posteriori de n'avoir pris aucune mesure.

Les déchets doivent être isolés dans un conteneur étanche clairement identifié « déchets nanos ».

Quelques mesures de prévision des risques

- Répertorier les sites producteurs et utilisateurs de nano-objets de synthèse et étudier les modes de transport entre ces sites ;
- Recenser les appareils de détection disponibles sur ces sites ;
- Identifier les spécialistes des entités publiques et privées ;
- Considérer l'éventualité d'un conseil / expertise technique fournis par le CEA de Grenoble via un numéro accessible 24h/24 (04 38 78 45 45) ;

Conclusion

Plusieurs points restent à développer pour l'intervention des services de secours :

- Données caractérisant les dangers potentiels (toxicité / inflammation / explosion) ;
- Appareils de détection / identification appropriés aux risques potentiels, à réponse instantanée, portables, simples d'utilisation et donnant un résultat interprétable par des services d'urgence ;
- Procédures d'intervention entérinées en cas d'accident.

**MERCI POUR
VOTRE ATTENTION**