



Les nanomatériaux y a-t'il des travailleurs exposés au Québec?

Claude Ostiguy

Colloque annuel FTQ

Trois-Rivières

15 octobre 2015

Les nanomatériaux : y a-t'il des travailleurs exposés au Québec?

Claude Ostiguy

Colloque annuel FTQ
Trois-Rivières
15 octobre 2015

Les nanoparticules

- C'est quoi ?
- Où les retrouve-t-on au Québec ?
- Y a-t-il des risques à la SST ?
- Peut-on travailler de façon sécuritaire avec les NP?

Exemples de bonne gestion

2

Les nanoparticules:

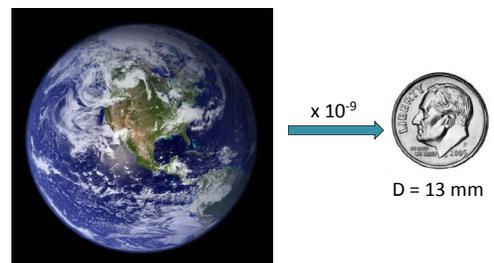
- C'est quoi ?
- Où les retrouve-t-on au Québec ?
- Y a-t-il des risques à la SST ?
- Peut-on travailler de façon sécuritaire avec les NP?

Exemples de bonne gestion

3

Le domaine nanométrique

- Nano: du grec nanos : nain
- Nanomètre (nm): 10^{-9} mètre



D = 13 000 km

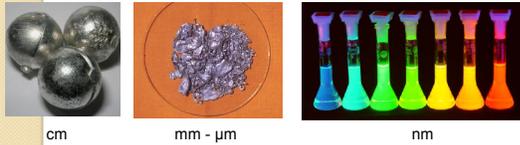
4

Pourquoi les nanotechnologies ?

- Des **propriétés uniques** basées sur des effets quantiques c'est-à-dire un comportement différent du même produit à plus forte dimension:

- Propriétés optiques, électriques
- Conductivité thermique
- Flexibilité, force exceptionnelle, compressibilité
- Grandes surfaces: catalyseurs, réactivité
- Légèreté, résistance
- Point de fusion

Propriétés optiques



5

Un très grand intérêt pour les NM

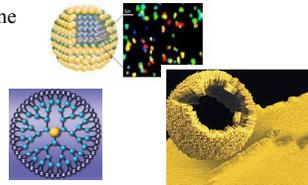
- Nouvelle révolution industrielle
- Tous les pays industrialisés investissent massivement en RD:
 - Plans stratégiques nationaux en Asie, Europe et aux États-Unis
 - Au Canada, le CNRC, le NINT, Environnement Canada, Santé Canada et les IRSC élaborent actuellement des programmes et ont amorcé/subventionné des recherches
 - Laboratoire CNRC nano déjà installé en Alberta (NINT et Université d'Alberta)

6

Résultats de R-D en développement industriel

➤ Création de nombreux nouveaux produits:

- Nanotubes de carbone
- Fullerènes
- Points quantiques
- Dendrimères
- Nanocoquilles ...

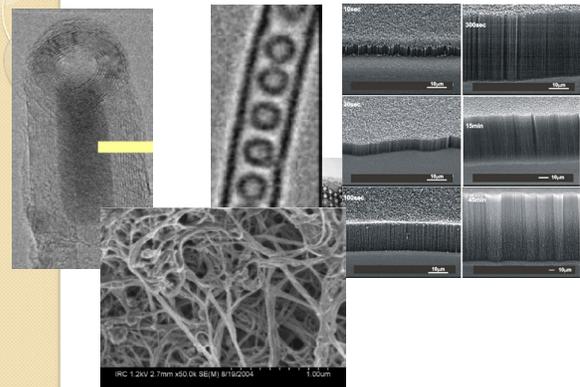


➤ Dimensionnement nanométrique de produits existants

- Produits inorganiques (TiO₂, métaux, ...)
- Produits organiques (CPV, ...)

7

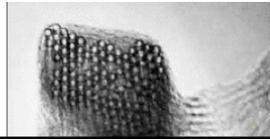
Les nanotubes de carbone



8

Quelques propriétés des NTC

- Diamètre moyen monoparoi: 1,2 - 1,4 nm
- Matériau très léger
- Rigide et élastique : Module de Young: 5X > acier (1,8 Tpa)
- Force de traction: 100X > acier
- Conductivité thermique 10X > argent
- Métallique ou semi-conducteur
- Densité maximale de courant: 10^{13} A/m²
- Propriétés électroniques intéressantes: présence d'électrons délocalisés



Quelques exemples d'applications

▪ Environ 2000 produits DÉJÀ disponibles: (Woodrow Wilson Center)

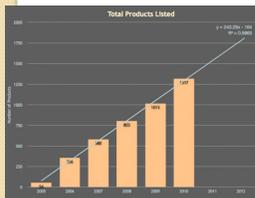
- Cosmétiques et soins cutanés: ex. TiO₂
- Peintures intérieures et de carrosserie; antigraffiti
- Processeurs informatiques
- Vêtements athlétiques antibactériens
- Skis, raquettes de tennis, bâtons de golf
- Réfrigérateurs et appareils ménagers antibactériens avec un recouvrement d'argent
- Thérapies et diagnostics médicaux



10

La chaîne de valeur nanotechnologique

- **Investissement en recherche aux États-Unis (2009):**
 - \$8.5 milliards par le gouvernement
 - \$8.5 milliards par les compagnies
 - \$750 million en capital de risque
- **Le marché mondial en 2009 :**
 - nanomatériaux (e.g., NTC): \$1 milliard
 - nano-intermédiaires (e.g., catalyseurs, composites): \$29 milliards
 - produits contenant des nanos (e.g., électronique): \$224 milliards



Projections:

- \$1 billion en 2015
- \$3 billions en 2020

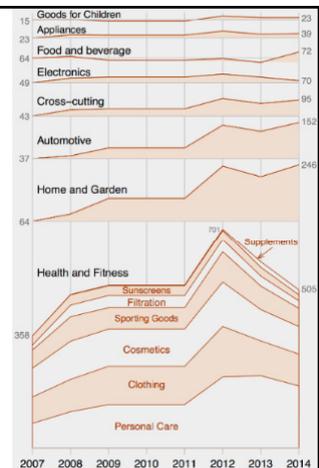
Site web du Woodrow Wilson Center

11

Produits sur le marché

➢ Produits de consommation (10-2013)

- 1814 produits
- 622 compagnies
- 32 pays



D'autres exemples de produits disponibles



13

Les nanoparticules:

- C'est quoi ?
- **Où les retrouve-t-on au Québec ?**
- Y a-t-il des risques à la SST ?
- Peut-on travailler de façon sécuritaire avec les NP?

Exemples de bonne gestion

14

Enquête IRSST: secteurs impliqués en NT

- Universités
- Industries :
 - caoutchouc, plastiques,
 - pharmaceutique et génomique,
 - fabrication des équipements utilisés dans la manipulation des NM,
 - métallurgie, traitement et transformation du métal,
 - composites, textile, fabrication de peintures,
 - cosmétiques,
 - microélectronique et activités liées à différentes technologies (p. ex. filtration membranaire).

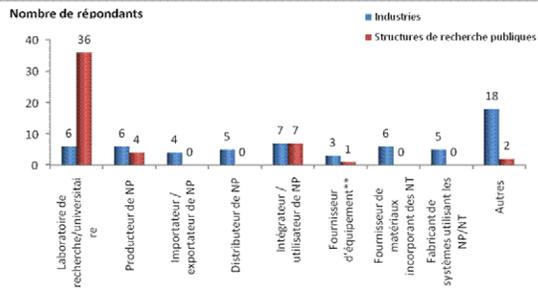
15

Profil des RH impliquées

Taille de l'entreprise/ recherche universitaire	Nombre de répondants	
	Industries	Structures de recherche universitaires et publiques
Moins de 5 personnes	4	4
5-10 personnes	10	17
11-50 personnes	18	12
51-100 personnes	11	1
101-250 personnes	4	2
251-500 personnes	1	0
Plus de 500 personnes	3	2
TOTAL	51	38

16

Activités des répondants



17

NP manipulées en plus grands volumes

Types de NP	Nombre de répondants qui l'ont rapporté	Quantités annuelles manipulées/produites (# répondants)
Cellulose nanocristalline	2	1 kg à 99 kg (1) > 10 tonnes (1)
Nano-argiles	4	1 kg à 99 kg (4)
Nanotube de carbone multiparois	3	1 kg à 99 kg (3)
Graphène	3	1 à 999 grammes (1) 1 kg à 99 kg (2)
Noir de carbone	3	1 kg à 99 kg (1) Quantité non indiquée (1) > 10 tonnes (1)
Dioxyde de titane	1	1 à 10 tonnes
Oxyde de zinc	1	> 10 tonnes (1)

18

Combien d'entreprises impliquées?

- Environ 175 entreprises œuvrant en NT au Québec parmi les **domaines d'activité spécifiquement ciblés** pour l'étude.
- À titre de comparaison, NanoQuébec estime à environ 250 le nombre total d'entreprises œuvrant dans ce domaine, et ce, pour **l'ensemble des domaines d'activité économique**.

19

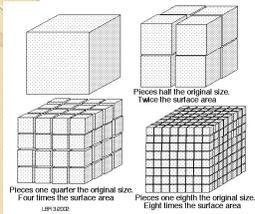
Les nanoparticules:

- C'est quoi ?
- Où les retrouve-t-on au Québec ?
- **Y a-t-il des risques à la SST ?**
- Peut-on travailler de façon sécuritaire avec les NP?

Exemples de bonne gestion

20

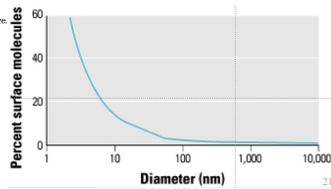
Relation surface – nombre de particules- masse



Plus la NP est petite



- Augmentation de la surface
- Augmentation du nombre de particules
- Augmentation du pourcentage de molécules à la surface



21

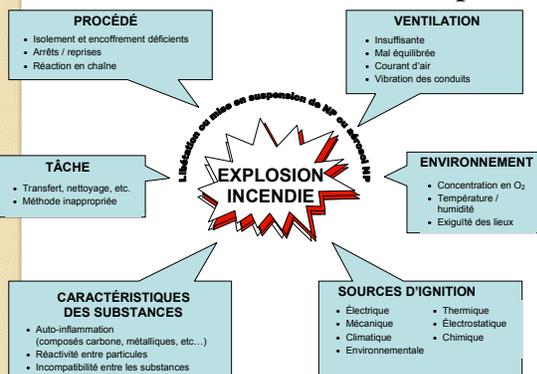
Dangers pour la sécurité

- **Dangers d'explosion :**
 - Surfaces importantes et souvent réactives
- **Dangers d'incendie :**
 - Métaux nanométriques et grande réactivité chimique



22

Conditions favorisant une explosion



23

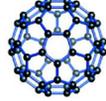
Les nanoparticules représentent-elles un risque pour la santé du travailleur exposé?

⇒ Risque : $f \{ \text{danger} \times \text{quantité} \}$

⇒ Risque_t : $f \{ \text{toxicité} \times \text{exposition} \}$

24

Question de solubilité

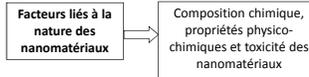


■ Deux situations possibles:

- Nanoparticule **soluble** dans les fluides biologiques
 - Toxicité reliée à la composition chimique uniquement
 - Toxicité normalement bien documentée
 - Aucune différence avec une particule plus grosse au même site d'action
- Nanoparticule **insoluble ou partiellement soluble** dans les fluides biologiques
 - ❖ *A-t-on des effets spécifiques à la taille des particules?*

25

Facteurs contribuant aux effets potentiels sur la santé du travailleur



26

Origine des données toxicologiques

- **D'où proviennent nos connaissances actuelles sur la toxicité?**
- La grande majorité des études réalisées sur des animaux de laboratoire, principalement des rats
- Études sur l'homme : *très limitées*
 - surtout aspect cutané
 - quelques volontaires pour la toxicité pulmonaire

27

TiO₂: Inhalation

- Comparaison de particules fines (250 nm) et nanoparticules (20 nm) agglomérées aux mêmes dimensions finales
 - Dépôt pulmonaire semblable
 - 20 nm se retrouvent dans les ganglions lymphatiques
 - Clairance pulmonaire plus lente → Rétention pulmonaire plus importante pour les nanos
 - Translocation plus importante pour les nanos
 - Plus grande inflammation pulmonaire

Effets corrélés à la surface spécifique et non à la masse
Effets reliés aux propriétés de surface

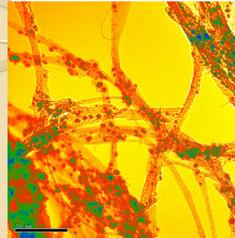
28

Nanotubes de carbone (NTC)

- **Résultats des recherches actuelles démontrent que :**
 - Cellules pulmonaires ne peuvent pas éliminer les NTC longs
 - Inflammation pulmonaire rapide
 - Formation de granulomes
 - Fibroses intersticielles progressives
 - Comportement pathogène fonction de la longueur



NTC : un regard de plus près



- **Partie fibreuse**
 - fibres unitaires
 - agrégats/agglomérats
- **Carbone particulaire**
- **Catalyseur métallique**
 - dans la fibre et hors fibre
- ➔ ▪ **partie soluble**
- ➔ ▪ **partie insoluble**

30

Nanotubes de carbone (NTC)

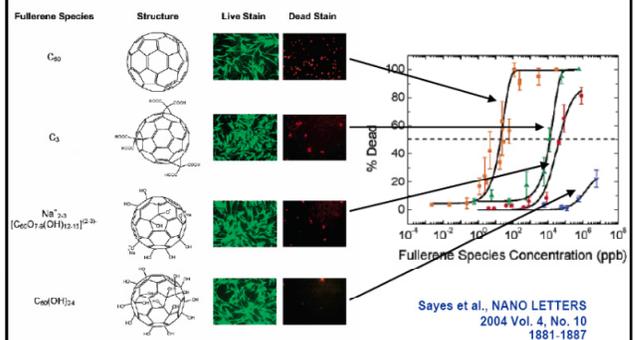
- *Si NTC longs, en agrégats et en quantité suffisante, alors on pourrait s'attendre aux mêmes genres d'effets que les fibres minérales biopersistantes*
 - Fibrose
 - Cancer
 - Modifications de la plèvre
 - Mésothéliome

A-t-on la même situation qu'avec l'amiante?



31

Fullerènes modifiés: toxicité fonction de la chimie de surface



32

Principaux paramètres pouvant influencer la toxicité des nanoparticules

Paramètres les plus souvent corrélés aux effets	Autres paramètres rapportés
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Surface spécifique ▪ Nombre de particules ▪ Taille et distribution granulométrique ▪ Concentration ▪ Composition chimique (impuretés) ▪ Propriétés de surface ▪ Charge / potentiel Zeta – réactivité ▪ Recouvrement de surface ▪ Groupements fonctionnels ▪ Présence de métaux / potentiel REDOX ▪ Potentiel à générer des radicaux libres 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Solubilité ▪ Forme, porosité ▪ Degré d'agglomération / agrégation ▪ Biopersistance ▪ Structure cristalline ▪ Hydrophilicité / hydrophobicité ▪ Site de déposition pulmonaire ▪ Âge des particules ▪ Producteur, procédé et source de matériel utilisé

*Lesquels sont les plus importants ?
Lesquels mesurer ?
Études toxicologiques requièrent une
caractérisation la plus complète possible*

33

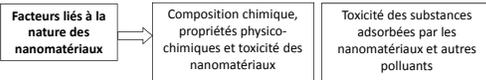
Temps de demi-vie dans l'air avant agglomération



Diamètre des particules (nm)	TEMPS DE DEMI-VIE			
	1 g/m ³	1 mg/m ³	1 µg/m ³	1 ng/m ³
0,5	0,39 µs	0,39 ms	0,39 s	6,5 min
1	2,2 µs	2,20 ms	2,2 s	36,67 min
2	12 µs	12 ms	12 s	3,34 heures
5	0,12 ms	0,12 s	2 min	33,34 heures
10	0,7 ms	0,7 s	11,67 min	8,1 jours
20	3,8 ms	3,8 s	63,34 min	43,98 jours

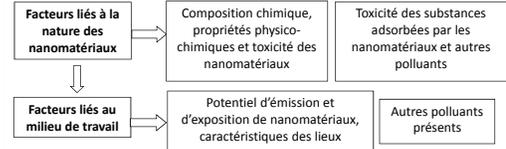
34

Facteurs contribuant aux effets potentiels sur la santé du travailleur



35

Facteurs contribuant aux effets potentiels sur la santé du travailleur



36

Potentiel d'exposition des travailleurs

- **Lors de la production:**
 - Fuite du réacteur
 - Récupération du produit et pesée
 - Traitement post-production
 - Emballage, entreposage, expédition
 - Entretien des équipements et des systèmes de ventilation
 - Déversement ...
- **Utilisation et transformation subséquente:**
 - Diversité de risques reliés aux applications spécifiques

Presque tous les procédés de production et de transformation offrent un potentiel d'exposition des travailleurs

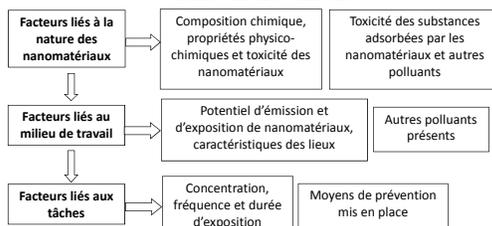
37

Quelques exemples concrets

- **Procédé utilisé**
 - procédé mal ou non isolé, sans encoffrement, sans aspiration à la source lors d'ouverture de réacteurs, et occasionnant une grande dispersion de NP dans l'air
- **Fuites des équipements**
 - mauvais entretien, fissures non réparées...
- **Ventilation déficiente**
 - aspiration insuffisante, pas d'aspiration à la source, ventilation trop forte et présence de courants d'air remettant les particules en suspension, etc.
- **Méthodes de travail inappropriées**
 - technique inadéquate pour le nettoyage des locaux et des équipements, nettoyage trop peu fréquent, procédures de travail non suivies

38

Facteurs contribuant aux effets potentiels sur la santé du travailleur



39

Quelle est l'exposition?



1

Détection spécifique des nanoparticules

- **Faisable mais encore un défi actuellement**
 - Beaucoup de particules déjà en suspension dans l'air
 - Discrimination souhaitable entre nanoparticules et autres poussières
 - Discrimination souhaitable entre agglomérat et particule individuelle – toxicité différente
 - Mesure usuelle en mode gravimétrique et non en surface, nombre et granulométrie
 - Appareils existants encombrants, peu propices à l'utilisation en milieu de travail et dispendieux
 - Aucun appareil adapté à leur mesure en zone respiratoire et permettant la mesure simultanée de différents paramètres
 - Sensibilité et spécificité normalement insuffisantes

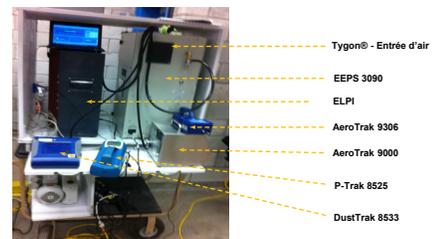
2

Exemples d'équipements disponibles

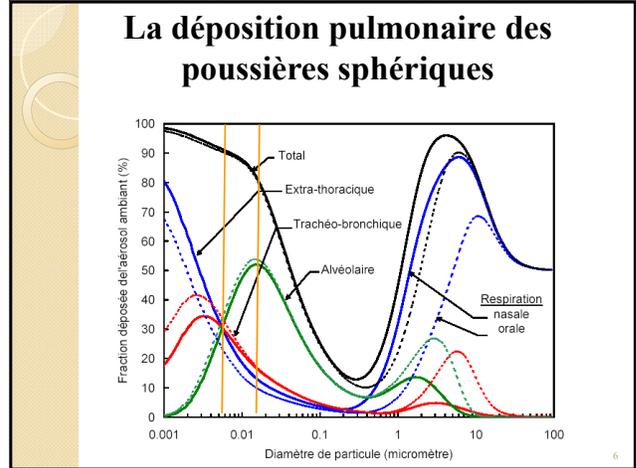
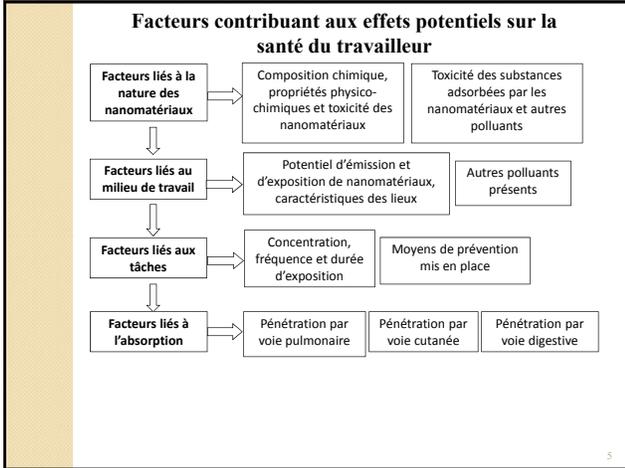


3

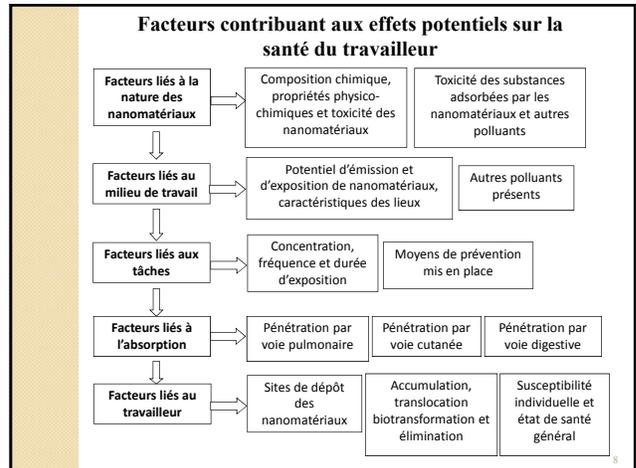
Équipements d'échantillonnage utilisés par UdeM et IRSST



4



- ### Élimination du système respiratoire
- **Niveau extra-thoracique**
 - Mécanismes normaux
 - *Nerf sensitif vers le cerveau* : translocation
 - **Niveau trachéo-bronchique**
 - Ascenseur mucociliaire efficace
 - **Niveau alvéolaire**
 - Efficacité des macrophages limitée si < 70 nm
 - Macrophages: problèmes avec nanotubes > 20 µm
 - *Translocation interstitielle et de l'épithélium alvéolaire*
→ circulation vers le sang et les ganglions



L'évaluation des risques

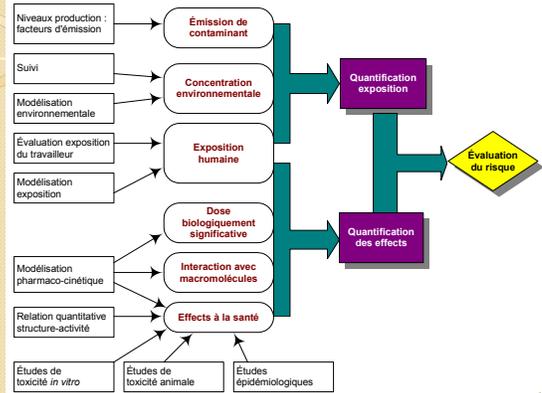
Le danger est une propriété inhérente d'une substance ou d'une situation ayant le potentiel de causer des effets lorsqu'un organisme, un système ou une population est exposé à cet agent.

Le risque est la probabilité que se produisent des effets sur un organisme, un système ou une population dans des circonstances spécifiques d'exposition à un agent dangereux.

En présence d'un agent dangereux, le risque est nul s'il n'y a pas d'exposition

9

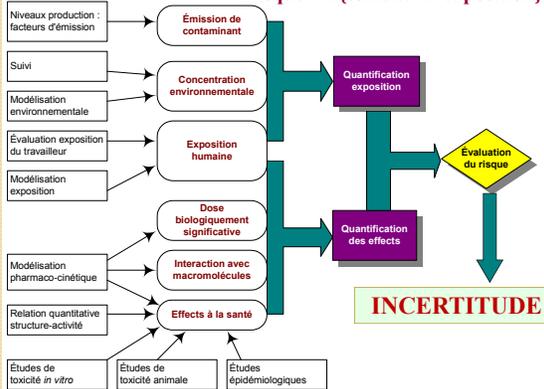
Démarche d'évaluation du risque



10

Gestion de l'incertitude

$$\text{Risque} = f \{ \text{toxicité} \times \text{exposition} \}$$



11

Le Control Banding ou la gestion graduée des risques

Lorsque les informations disponibles requises pour réaliser une évaluation quantitative du risque sont insuffisantes, l'utilisation de l'approche du modèle de « control banding » (CB) est recommandée.

*Le CB permettra de déterminer les moyens de maîtrise **sécuritaires** mais **réalistes** à mettre en place.*

12

Contrôle établi par bande selon le risque

Probabilité d'exposition

Sévérité	Probabilité d'exposition			
	Extrêmement peu vraisemblable	Peu vraisemblable	Vraisemblable	Probable
Très élevé	BC 3	BC 3	BC 4	BC 4
Élevé	BC 2	BC 2	BC 3	BC 4
Moyen	BC 1	BC 1	BC 2	BC 3
Bas	BC 1	BC 1	BC 1	BC 2

Bandes de contrôle 4 ou 5 selon le modèle :

BC 1 : Ventilation générale

BC 2 : Hottes et systèmes de ventilation à la source

BC 3 : Circuit fermé

BC 4 : Consulter un expert

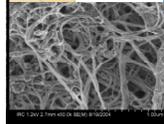
13

Dans l'incertitude, adopter une approche préventive

Une attention particulière doit être portée aux NP pour lesquelles

- les risques pour la santé ou la sécurité sont importants ou peu connus
- les caractéristiques physico-chimiques
- les effets toxiques
- le niveau d'exposition professionnelle
- la solubilité est faible ou nulle.

En effet, le niveau de maîtrise doit être fonction de l'importance des risques documentés, estimés ou potentiels de même que des incertitudes relatives à ceux-ci.



14

Que connaît-on des effets à long terme?

- Aucune donnée spécifique aux nanoparticules mais...
- Énormément de connaissances sur les poussières ultrafines (PUF) de dimensions comparables

15

Distribution des ultrafines (PUF)

- Translocation par les nerfs sensitifs
- Translocation à travers les membranes alvéolaires (*phagocytose peu efficace pour particules < 70 nm*)
- Translocation à travers les intestins

Conduisant à :

- Circulation sanguine des PUF
- Accumulation des PUF à certains sites

16

Effets des poussières ultrafines (PUF)

- **Plusieurs maladies pulmonaires connues depuis longtemps :**
 - (pneumoconiose (silicose, amiantose), cancer pulmonaire, fièvre du soudeur, asthme professionnel, béryllose, etc.)
- **Stress oxydatif causé par :**
 - la présence de métaux de transition
 - la présence d'une fraction organique
 - ou une très haute surface spécifique des poussières déposées
- **La translocation de particules inhalées ultrafines dans la circulation sanguine pourrait :**
 - affecter la fonction endothéliale
 - promouvoir la thrombose et d'autres problèmes du système circulatoire dont une coagulation sanguine accrue

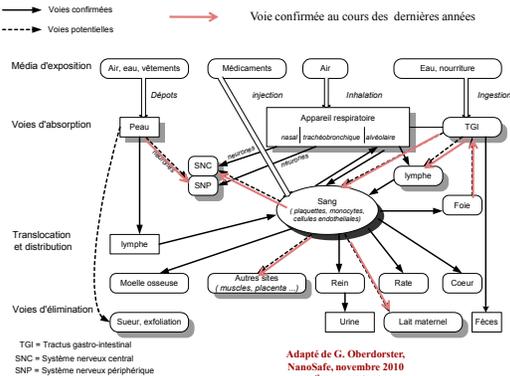
17

Études épidémiologiques des PUF

- **Niveau de particules inhalées a :**
 - des effets directs sur la physiologie cardiovasculaire avec des altérations du rythme cardiaque et du diamètre artériel
 - des effets respiratoires et cardio-vasculaires
- **Une augmentation du niveau de pollution de l'air en PUF conduit à :**
 - un accroissement significatif de la morbidité et de la mortalité de populations plus fragiles aux problèmes respiratoires et cardiaques

18

Distribution des poussières ultrafines (PUF) dans l'organisme



19

Que penser des normes actuelles?

- Variété rapidement croissante de nouvelles nanoparticules – nouveaux nano-objets
- Risques reliés à la surface et à ses propriétés et non à la masse
- Plusieurs sont plus toxiques que les particules de même composition mais de plus grande dimension
- Effets toxiques seulement partiellement connus
- Données insuffisantes pour établir une norme

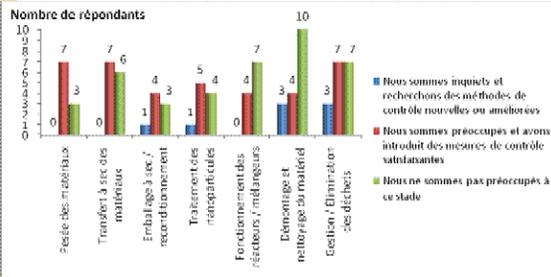
En conclusion:

- Normes actuelles inadéquates
- Normes trop élevées

➤ **Mais difficile de faire des recommandations spécifiques avec les connaissances actuelles**

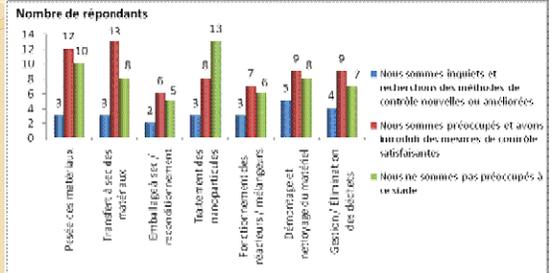
20

Retour sur l'enquête : Milieu industriel: préoccupations SST



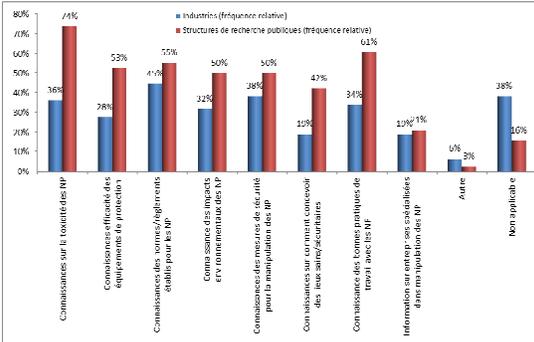
21

Milieu de la recherche: préoccupations SST



22

Besoins connaissances additionnelles



23

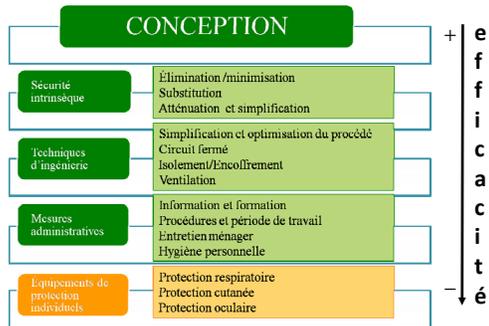
Les nanoparticules:

- C'est quoi ?
- Où les retrouve-t-on au Québec ?
- Y a-t-il des risques à la SST ?
- **Peut-on travailler de façon sécuritaire avec les NP?**

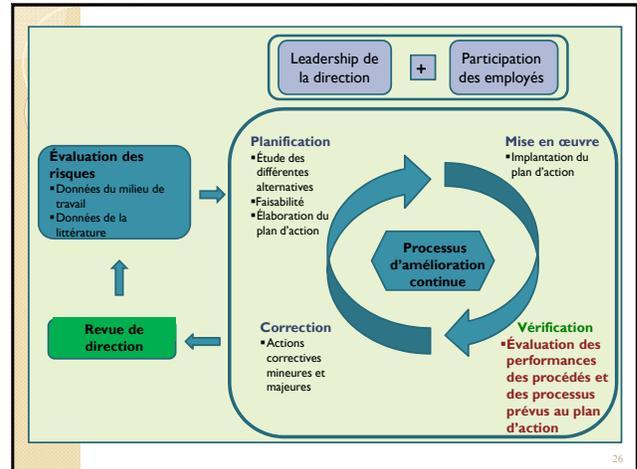
Exemples de bonne gestion

24

Approches au contrôle de l'exposition



25



26

C'est un processus itératif continu

- La documentation s'enrichit continuellement:
 - Nouvelles connaissances scientifiques continuellement en développement
 - Procédés spécifiques à l'usine sont documentés en continu
 - L'exposition professionnelle de mieux en mieux documentée
 - L'efficacité des mesures de prévention documentée

Le programme de prévention doit continuellement être réévalué et ajusté dans un processus itératif continu

27

Il ne faut oublier personne!

- L'entretien préventif et la réparation des équipements et des systèmes de ventilation et de filtration représentent souvent le plus fort potentiel d'exposition professionnelle
- Des mesures spécifiques relatives à la formation de ce personnel, à la décontamination des équipements et à la protection individuelle sont indispensables pour la prévention de l'exposition professionnelle.

28

Il faut s'assurer de l'efficacité des moyens mis en place



Surveillance médicale

- Les risques à la santé suite à une exposition professionnelle aux NP sont peu connus
- Données actuellement insuffisantes pour recommander un dépistage médical spécifique mais suivi médical recommandé
- Si dépistage existe pour le matériel en vrac, il devrait être appliqué aux NP de même composition chimique
- *Limiter l'exposition professionnelle*

30

Les nanoparticules:

- C'est quoi ?
- Où les retrouve-t-on au Québec ?
- Y a-t-il des risques à la SST ?
- Peut-on travailler de façon sécuritaire avec les NP?

Exemples de bonne gestion

31

Deux exemples québécois réels

- Un laboratoire de recherche synthétisant des NTC
- Une usine produisant des NP métalliques



32

Laboratoire de recherche (NTC)

➤ Caractéristiques:

- Laboratoire en pression négative
- Filtration centrale de type HEPA
- Peinture époxy sur les murs et le plancher
- Deux hottes Nano
- Une hotte chimique conventionnelle
- Systèmes de ventilation/aspiration fixes et mobiles
- SAS d'entrée et de sortie du laboratoire avec tapis collant
- Équipement de protection personnel pour la manipulation de nanopoudres:
 - Manteau de labo en Tyvek, appareils de protection respiratoire à pression positive de type PAPR avec filtration HEPA, gants, lunettes
- Humidité du laboratoire contrôlée à 40%
- Température contrôlée à 20°C
- Boîte à gants "maison" pour nettoyage des équipements de synthèse
- Boîte à gants pour la manipulation de nanopoudres
- Douches d'urgence

33

Travailleur complètement protégé



- Survêtement en Tyvek
- Écran facial
- Appareil de protection respiratoire à pression positive (PAPR)
- Filtration HEPA
- ...

34

Boîte à gants « maison » pour le nettoyage des équipements



- Système parfaitement adapté aux besoins de la recherche

35

Hotte de laboratoire de type nano et système d'extraction mobile



36

Usine de production industrielle



La conception prend en considération la gestion des risques

Objectif: minimiser la dose absorbée en:

- Contrôlant le niveau d'exposition
- Minimisant le temps et la fréquence d'exposition

Quelques avenues pour minimiser l'exposition:

- Manipuler les NP dans des enceintes étanches (confinement, circuit fermé)
- Utiliser la ventilation à la source si le produit doit être manipulé en atmosphère ouverte

38

Sécurité par systèmes de barrières - Exemples

- **Danger – Production de métaux pyrophoriques**
- Production d'hydrogène in-situ à un taux égal à la consommation – pas d'entreposage
- Mesure de la concentration résiduelle d'oxygène dans les réacteurs
- Passivation contrôlée des produits pyrophoriques
- Entreposage de produits pyrophoriques sous atmosphère inerte
- Équipement conçu pour résister à une déflagration
- Les gaz du procédé (déjà saturés avec de la vapeur d'eau) sont évacués à travers un pare-flamme

39

Système de sécurité par barrières – fuites de nanoparticules

Barrière niveau 3 – fuite de NP dans l'environnement du hall de production externe

Bâtiment gardé en pression négative

Filtration de l'air de type HEPA

Nettoyage des gas évacués

Sas de sortie de la zone de travail

Barrière de niveau 2 – exposition des travailleurs aux NP

Ventilation locale

Équipement de protection individuel

Nettoyage humide

Salle de contrôle à distance

Barrière de niveau 1 – pour prévenir les fuites de NP dans l'air de travail (quelques exemples seulement)

Unité de production étanche

Transport pneumatique des réactifs et des produits

Conception anti-déflagration

40

Système de barrières de sécurité

- SAS de sortie de la zone de production ⇒
- Équipement de protection personnel



↓
Système de protection respiratoire motorisé équipé d'unité de filtration contre les gaz, vapeurs et poussières de type HEPA



41

Système de ventilation locale



42

Lectures complémentaires

- Portrait de la nanotechnologie au Québec
rapport IRSST R-854
- Guide de bonnes pratiques 2^e édition,
guide IRSST R-840

43

Questions?



44