



Enjeux et défis de la caractérisation de l'inflammabilité des nanoparticules combustibles

Bruno Debray

Chef de projet plate-forme S-NANO

INERIS, Direction des risques accidentels

Risques potentiels des nanomatériaux

Des propriétés particulières → Des risques accrus ou nouveaux



- ⇒ Des propriétés dangereuses différentes:
 - (éco)Toxicité (translocation, inflammation...)
 - Réactivité (explosion, inflammabilité, EMI)
- ⇒ Des voies/modes d'exposition différents
 - pénétration, translocation, réactivité
- ⇒ Des comportements différents
 - dans les milieux biologiques
 - dans les milieux environnementaux

⇒ **Maîtriser les risques durant tout le cycle de vie**

Production des nano-objets

L'intégration dans des produits

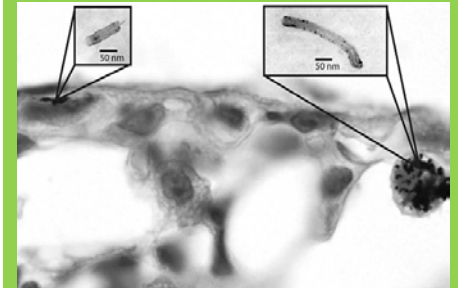
L'usage des nano-objets, des produits

La fin de vie → gestion des déchets (indus, produits)

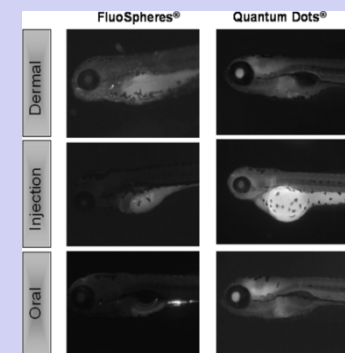
Technologiques



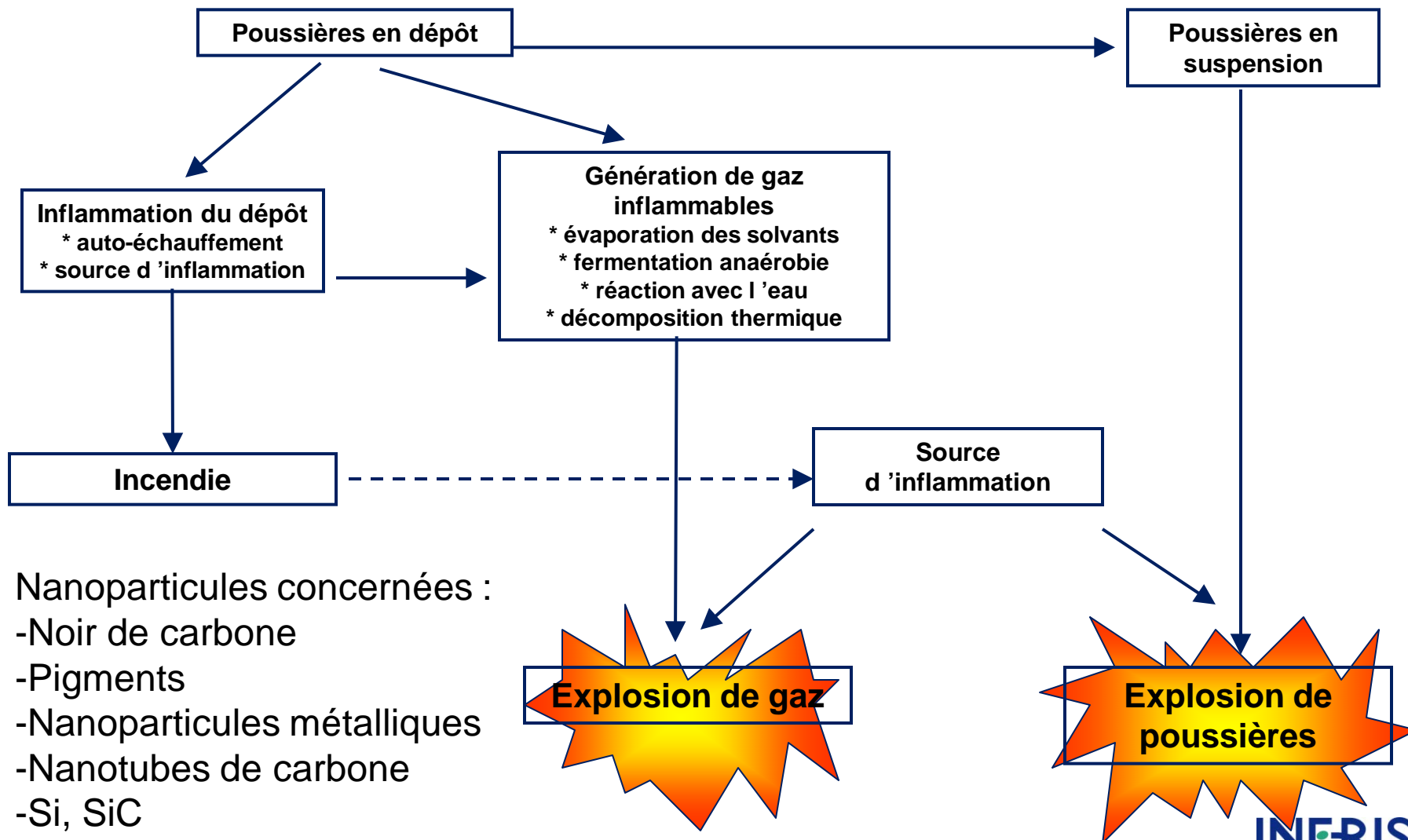
Toxicologiques



Environnementaux



Risques liés aux dépôts et suspensions de pulvérulents



Nanoparticules concernées :

- Noir de carbone
- Pigments
- Nanoparticules métalliques
- Nanotubes de carbone
- Si, SiC

Effets Possibles d'une Explosion

- Flammes
- Rayonnement thermique
- Onde de pression
- Débris projetés
- Décharge de substances dangereuses



Coup de poussières de farine Essai INERIS



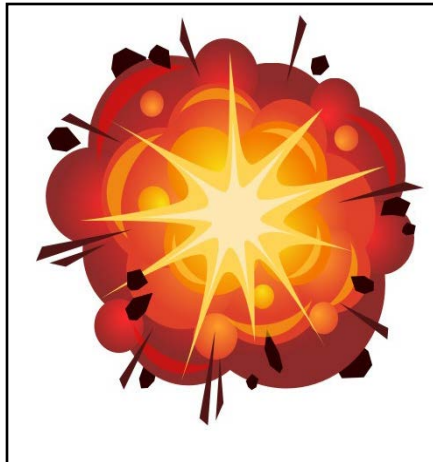
Explosion silo de Blaye

Photo D.R.

Accidentologie de l'explosion de nanopoudre : quelques retours d'expérience



- Gullaug, Norvège 1973
- Paillettes (100 nm d'épaisseur)
- EMI du mélange < 1 mJ
- Inertage à l'azote
- Explosion



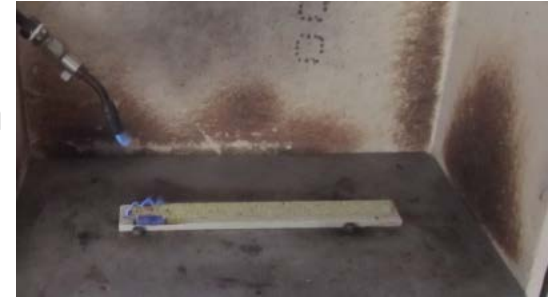
- Explosions de broyeurs
- Feux de filtres
- Désensachage
- Explosion d'une ATEX gaz, précurseur à la synthèse de nanoparticules

Enjeux

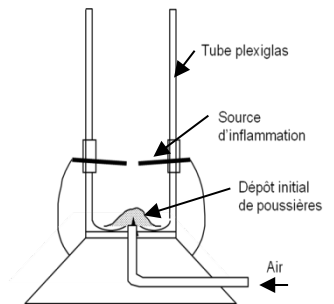
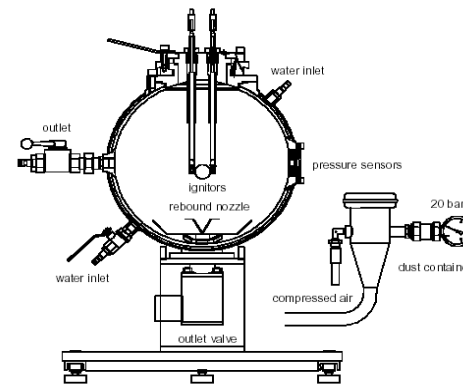
- Caractériser au mieux l'inflammabilité et l'explosivité des nanopoudres
 - Classification pour le transport des matières dangereuses
 - Classement des activités dangereuses (ex. directive Seveso III)
 - Maîtrise des risques d'incendie et explosion dans les procédés, au cours du stockage et du transport
 - Dimensionnement des dispositifs de sécurité
 - Résistance mécanique des équipements
 - Events
 - Inertage
 - Maîtrise des sources d'inflammation
 - Conditions de stockage
 - Emballage, conditionnement pour le transport

Exemples d'essais de caractérisation de l'inflammabilité et de l'explosivité des pulvérulents

- Inflammabilité en masse (tas, couche)
 - ONU N1 : Propagation de la combustion
 - ONU N2 : Pyrophoricité des solides
 - ONU N4 : caractère auto-échauffant
 - ONU N5 : réactivité avec l'eau



- Inflammabilité/explosivité des suspensions de poussière
 - Tube de Hartmann (EMI)
 - Sphère de 20 L (LIE, KSt, Pmax, CLO)



Difficultés induites par le caractère nanométrique

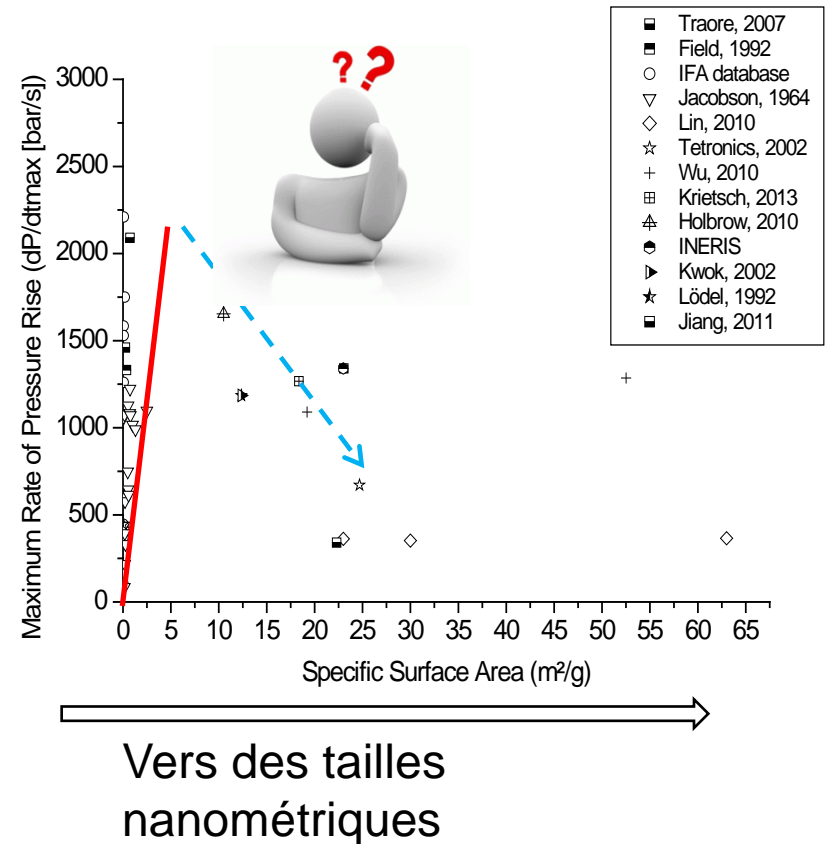
- Toxicité potentielle
 - Nécessité de prévenir l'exposition de l'opérateur au cours des essais
 - Bancs d'essais sécurisés, protocoles adaptés
- Pulvérulence et faible densité
 - Intégrer le rapport masse/volume dans la conception des essais
 - Gérer le degré de compaction et l'influence sur la conductivité thermique
 - Gérer la mise en forme des tas, l'introduction dans les moyens d'essai
- Coût des nanomatériaux
 - Réalisation d'essais sur des quantités plus faibles de matière



Difficultés induites par le caractère nanométrique

Violence d'explosion

- Importance des phénomènes d'agglomération
 - Maîtriser la mise en suspension et l'état d'agglomération lors de l'inflammation
- Importance de l'oxydation préalable des poudres
 - Préparation sous atmosphère inerte
 - Mise au point de systèmes d'injection préservant la qualité du produit



INERIS : Des outils et des plateformes dédiés Nanos

Plate-forme S-NANO intégrant 4 laboratoires nano-sécurisés:

- **Laboratoire unique en France**

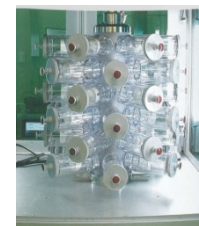
- ✓ Prélèvements et mesures in situ, analyses et caractérisation
- ✓ **Caractérisation des paramètres de sécurité (explosivité, inflammation)**
- ✓ Poudres : : rhéologie, électrostatique, pulvérulence, dispersion
- ✓ Métrologie : aérosols nanostructurés,
- ✓ Etude du cycle de vie (émissivité en usage, incinération...)



Une animalerie intégrant des moyens d'essais vivo, vitro :

- **Système unique d'inhalation**

- ✓ Dédié aux études de toxicité pulmonaire (routine)
- ✓ Peut servir en neurotox, tox alimentaire ...
- Validation de modèles in-vitro, in-silico



Une plateforme ARDEVIE

- **Centre de recherche et expertise sur les déchets, matériaux et nanoparticules :**

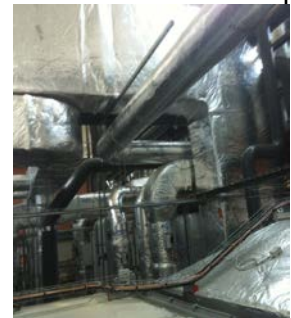
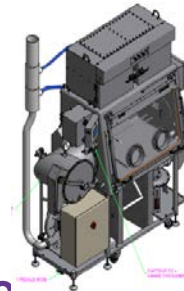
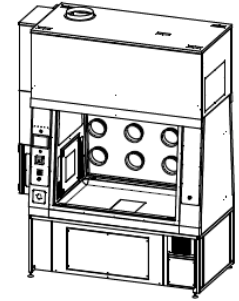
- ✓ Vieillessement/altération de matériaux nanostructurés
- ✓ Modélisation géochimie/transport.
- ✓ Plate-forme extérieure/ condition env.



<http://www.ardevie.eu>

S-NANO : Principes de maîtrise des risques

- 1. Confinement des manipulations de nanoparticules dans les postes de travail nanosécurisés**
 - Boîtes à gants
 - PSN – flux laminaire vertical
 - Sorbonnes filtrées
- 2. Ventilation des locaux de travail avec un taux de renouvellement de 15 volumes/heure**
- 3. Protection de l'environnement extérieur et intérieur :**
 - Filtration amont et aval haute efficacité
 - Confinement par cascade de pression
- 4. Limitation des quantités de matériaux manipulés au strict minimum**
- 5. Port d'EPI en fonction des manipulations**





Travaux en cours

- Adaptation des protocoles d'essai pour la caractérisation de l'inflammabilité et de l'explosivité des nanopoudres
 - CEN TC 352 WG 3 PG3, projet de guide à caractère normatif Piloté par l'INERIS
- Développement de relations entre taille, morphologie, caractéristiques physico-chimiques et propriétés dangereuses
 - Projet européen MARINA, NANOREG II
- Développement d'essais alternatifs basés sur de la calorimétrie
 - Axe de recherche INERIS « substances et procédés »



Conclusion

- Inflammabilité et explosivité des nanoparticules combustibles, des propriétés dangereuses impactées par le caractère nanométrique à étudier au même titre que la toxicité
- Un enjeu pour le développement des nanomatériaux combustibles : classement des produits et des activités, maîtrise des risques des procédés, du stockage et du transport
- Des défis liés aux propriétés spécifiques des nanomatériaux
 - Toxicité potentielle
 - Faible densité et pulvérulence
 - Oxydabilité
 - Agglomération
- Des moyens dédiés et un programme de travail à l'INERIS en collaboration avec les acteurs européens