

UNIVERSITE D'AIX-MARSEILLE

ED 352 : Physique et Sciences de la Matière

MADIREL/UMR CNRS 7246

INRS : Laboratoire de Métrologie des Aérosols/Département Métrologie des Polluants

Thèse présentée pour obtenir le grade universitaire de docteur

Discipline : PHYSIQUE ET SCIENCES DE LA MATIERE

Spécialité : MATIERE CONDENSEE ET NANOSCIENCES

Claire DAZON

Expositions professionnelles aux nanomatériaux lors de la manipulation de poudres : Relations entre les propriétés des poudres et les caractéristiques des aérosols émis

Rapporteurs:	Emmanuel FLAHAUT	Directeur de recherche CNRS, CIRIMAT, Toulouse
	Evelyne GEHIN	Professeur, Université Paris-Est Créteil
Examineurs:	Delphine BARD	Principal Scientist, HSL : HSE's Health & Safety Laboratory, Buxton (UK)
	Olivier DUFAUD	Professeur, Université de Lorraine, Nancy
	François GENSDARMES	Responsable du laboratoire de Physique et de Métrologie des Aérosols, IRSN, Saclay
Directeur de thèse	Philip.L. LLEWELLYN	Directeur de recherche CNRS, MADIREL, Marseille
Co-encadrant de thèse	Olivier WITSCHGER	Responsable du laboratoire de Métrologie des Aérosols, INRS, Vandoeuvre-lès-Nancy

Préface

Le 23/02/2016, P.L.Llewellyn m'a dit : « *La thèse c'est comme sur un bateau : on sait où l'on va, mais on ne sait pas comment sera le chemin pour atteindre la côte* ».

Trois années plus tard, je me dis qu' :

Être doctorant, c'est regarder l'avenir,

Avec motivation, dynamisme et sourire.

C'est voir un jour l'utilité de son savoir

D'un petit rien, il peut devenir espoir.

En toute modestie, je suis fière de ma thèse,

Je l'ai travaillé bien plus que ces diérèses

La science, le progrès, la générosité

M'ont fait choisir ce formidable métier

Qu'est celui de chercheur.

Claire DAZON

Remerciements

« Je n'ai qu'un seul mot usé, mais qui brille comme une vieille pièce de monnaie :

Merci ! ».

Pablo Neruda

Si je devais distribuer une pièce de monnaie à tous les gens que je souhaite remercier pour ce travail, je peux d'ores et déjà appeler mon banquier pour lui signaler un découvert imminent.

Cette thèse a été intégralement financée par l'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS), réalisée en grande partie au sein du site de Vandœuvre-lès-Nancy et en partenariat avec l'Université d'Aix-Marseille au travers du laboratoire MADIREL. A ce titre, je souhaite remercier Monsieur Benoît Courier, chef du département Métrologie des Polluants de l'INRS, pour m'avoir autorisée à mener ce travail au sein de la structure dont il a la direction.

Dans cette continuité, je remercie Monsieur Renaud Denoyel, ancien directeur du laboratoire MADIREL, pour avoir accepté d'intégrer cette thèse à la sympathique et impressionnante collection de travaux du MADIREL.

Je poursuis la distribution de mes pièces avec trois monnaies collector qui s'adressent à Philip Llewellyn, responsable de l'équipe ENAP du MADIREL, Olivier Witschger, responsable du laboratoire Métrologie des Aérosols (MA) de l'INRS et Sébastien Bau, responsable d'études au laboratoire MA qui ont suivi ma thèse.

Merci Philip d'avoir accepté cette aventure à la frontière matériaux-aérosols en tant que directeur de ma thèse, et de m'avoir suivie au travers des rapports mensuels des activités de thèse qui ont permis de ne pas dériver du sujet et pour m'avoir conviée à la formidable conférence COPS XI organisée par vos soins et l'équipe ENAP du MADIREL.

Merci Monsieur Witschger de m'avoir proposé ce sujet de thèse et d'avoir su me faire confiance pour le réaliser. Merci de m'avoir formée à l'entrée dans le monde scientifique, d'avoir veillé sur moi, toujours et tout le temps et à n'importe quelle heure, même lorsque le verglas lorrain a failli avoir ma peau !

Merci Sébastien pour la bienveillance que vous avez portée sur mon travail et ma personne : discussions de mes résultats, relectures de mes publications, découverte d'OriginPro pour les représentations graphiques de mes données qui a révolutionné ma vie de thésarde. Merci d'avoir été un exemple tout au long de ces mois de travail. Mention spéciale : je vous attribue le prix du meilleur mime de l'accent du Sud.

J'attaque mes fonds très personnels pour tous les autres acteurs, agents techniques ou de recherche, sans qui cette thèse n'aurait jamais pu être mise en œuvre.

Dans l'équipe MA je remercie :

Véronique Koehler et Cécile Dziurla, techniciennes de laboratoire, pour leur soutien moral, technique, leur dynamisme communicatif mais aussi leurs conseils cuisine.

Catherine Coulais, attachée d'étude, pour nos agréables discussions botaniques et terroir lorrain.

Guylaine Greff-Mirguet, technicienne de laboratoire, pour ses relectures précieuses, ses conseils rédactionnels et sa gentillesse sur tous les aspects.

Pauline Loison, responsable d'études nouvellement arrivée au laboratoire MA, dont les qualités humaines et professionnelles complètent parfaitement ce fin groupe de scientifiques.

Les jeunes papas Raphaël Payet et Alexis Boivin ainsi que le « jeune » retraité Olivier Deloras, techniciens sans qui bancs d'essai, instruments, filtres & co n'auraient jamais pu être mis à ma disposition pour travailler convenablement.

Et Xavier Simon, responsable d'études, pour la pertinence de ses questions, sa pédagogie, son exemplarité pour les présentations orales, pour son humour.

Merci également à Pierre Görner, prédécesseur d'Olivier Witschger au poste de responsable du laboratoire MA. « Ouais parce que Claire c'est le dernier des Mohicans », et sans cette phrase subliminale, je me serais souvent démotivée lorsqu'une expérience échouait ou un refus de publication s'immisçait dans ma bulle doctorale. Merci Pierre !

Je réalise un transfert de fonds exceptionnel en mode « tour de France » pour remercier :

Du côté d'Epinal...

Vanessa Fierro, directrice de recherche CNRS à l'ENSTIB pour les expériences d'adsorption d'azote et d'eau, de pycnométrie Hélium et de densités tapped de mes poudres, les relectures des publications, les discussions sur les résultats. Muchisimas gracias Vanessa para tu ayuda, tan preciosa. J'ajoute un merci pour Philippe Gadonneix, technicien de laboratoire à l'ENSTIB, qui nous a beaucoup épaulées dans les très nombreuses expériences de caractérisation des poudres.

...En passant par Grenoble :

Merci à Arnaud Guiot et Simon Clavaguera chercheurs du CEA à la Plateforme NanoSécurité pour leur implication active dans la comparaison de nos bancs Vortex Shaker. Merci pour cette fructueuse collaboration qui j'espère se poursuivra encore.

Petite étape à Marseille quand même...

Merci à Emily Bloch, ingénieure de recherche CNRS du laboratoire MADIREL, pour toutes les expériences d'adsorption d'azote et d'eau.

...avant une nouvelle pause du côté de Bordeaux :

Merci à Benoît Maxit et David Jacob de l'entreprise Cordouan Technologies pour m'avoir accueillie au sein de leurs locaux pour le joli travail de comparaison de microscope électronique et pour la formation DLS. Merci pour votre aide et votre bienveillance.

Retour sur Paris...

Merci au Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE) pour les analyses SEM, ICP-OES, Fluo-X et pour le développement de l'outil d'analyses statistiques.

Merci à Myriam Ricaud de l'INRS pour ces relectures et ses conseils.

...Avec un final à l'INRS à Nancy :

Merci à Frédéric Cosnier du laboratoire GCAT, pour m'avoir mis à disposition la thermobalance TGA Grand Four et pour ses conseils et nos discussions sur les analyses d'adsorption de l'eau.

Merci à Marianne Guillemot du laboratoire CAO, pour son aide dans les analyses thermogravimétriques et pour m'avoir toujours mis à disposition la thermobalance Q50 quand j'en avais besoin.

Merci au laboratoire LAICA pour les analyses ICP-OES qui ont permis l'intercomparaison avec celles du LNE.

Merci à Yves Guichard du laboratoire CMR pour m'avoir mis à disposition le ZetaSizer pour les précieuses analyses de potentiel zêta.

Merci à Patrick Di-Ciccio pour tous les sacrifices d'arbres qu'il a bien voulu faire pour mon travail au travers de l'impression de plus d'une centaine de documents dont les posters de congrès et mon manuscrit de thèse. Merci Patrick pour ta patience et pour ton aide.

Je remercie tous les doctorants de l'INRS qui m'auront connue sur ces trois années pour leur bonne humeur et nos échanges sympathiques. Courage à ceux qui terminent leurs thèses, bonne continuation à ceux qui la poursuivent, et bonne chance à ceux qui la débudent.

Merci à ma stagiaire Soumia Doufana qui, malgré les problèmes d'investissements qui ont impacté son sujet de stage, a fait preuve d'un courage exemplaire et a su m'aider dans les dernières expérimentations de la thèse. Merci Soumia pour ta gentillesse et ta patience.

Merci à Sylvie Migot et Sandrine Mathieu du CC-MEM de l'Institut Jean Lamour pour m'avoir formée à l'utilisation du TEM CM200 et du SEM XL30.

Je clôture mes comptes avec un virement de mercis vers l'international et les industries.

Merci aux sociétés FerroPem, EVONIK, et CRISTAL GLOBAL pour m'avoir délivré à titre gratuit la quasi-totalité des poudres de ce travail.

Merci au CIOP, homologue polonais de l'INRS, et au laboratoire NANOSTRUKTUR pour les expériences de pycnométrie Hélium.

Je casse ma tirelire de mercis pour mon jury de thèse et remercie chaleureusement tous ses membres dont mes rapporteurs Evelyne Géhin, et Emmanuel Flahaut, et mes examinateurs Delphine Bard, François Gensdarmes et Olivier Dufaud pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Merci à vous pour toutes les remarques qui seront faites et dont la pertinence aidera à améliorer le manuscrit.

Plus de tirelire, plus de comptes bancaires, mais il me reste des trésors d'une rare beauté que je déterre et que j'adresse à ma famille qui a concrètement participé à l'obtention et l'analyse de mes résultats. Cette thèse peut raisonnablement être qualifiée de « familiale ».

Merci mon Daddy Sweet pour m'avoir coachée, proposé d'étudier les silices de FerroPem, pour m'avoir auditionnée avant les présentations dans les congrès et les répétitions en anglais. Merci Daddy d'être là et de donner ton énergie pour tes enfants et ta famille jusqu'au bout de la nuit...

Merci Mam pour la relecture des posters et de certains chapitres du manuscrit et d'être mon supporter officiel. Merci pour tes conseils, tes remarques pertinentes, tes questions diverses sur tous mes résultats.

Merci à Flo, mon quasi jumeau, pour tes encouragements et tes questions sur la pertinence des résultats. Et comme ta dulcinée ne fait qu'un avec toi désormais, merci à Charlotte Dubus pour ses encouragements si dynamiques.

Merci à mon Jaja club, pour toute la motivation qu'ils m'ont transmise, leur soutien sans faille, la superbe soirée poudres et paillettes de mon quart de siècle et pour nos discussions sur l'apport des sciences et du travail de l'INRS dans la vie quotidienne des français.

Merci à mes grands-parents, producteurs d'huile d'olive, pour m'avoir seriné pendant trois ans la question : « Claire que cherches-tu ? », qui m'a permis de toujours reconsidérer mes résultats et leurs apports tant sur l'aspect scientifique que sociétal.

J'avais presque oublié que parfois, on a des pièces qui traînent dans nos poches. Eh bien, celles-ci iront pour mes amis.

Merci au docteur Amra Aksamija, spécialiste de chimie organique appliquée à l'art et à l'archéologie, pour nos discussions philosophiques et nos débats sur les conditions de la recherche dans le monde.

Merci aux professeurs de physique-chimie Michel Virga, responsable de ma contamination au virus des sciences, et à la nouvelle génération enseignante Florent Goïtia pour leur dynamisme et bonne humeur.

Merci à mon filleul non officiel, le futur docteur et spécialiste de filtration Jonathan Nuvoli, que j'ai contaminé à mon tour pour le goût du travail de recherche. Merci à toi pour ton écoute précieuse, tes post-it et SMS, les fous rires et encore une fois : une thèse ça se vit à fond...

...et là plus un sou...alors, que me reste-t-il pour remercier la dernière personne qui m'a donné de la chance, et rien que de la chance durant ces trois années depuis là-haut, très haut dans les nuages ?

La dédicace.

Je dédie cette thèse à mon grand-père Claude Dazon.

Tables des matières

PREFACE	II
REMERCIEMENTS	IV
TABLES DES MATIERES	VIII
ABREVIATIONS	XII
NOTATIONS	XVI
LISTES DES FIGURES	XX
LISTES DES TABLEAUX	XXVIII
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1	5
GENERALITES SUR LES NANOMATERIAUX ET LEUR PROBLEMATIQUE EN HYGIENE DU TRAVAIL	5
1.1 LES DIFFERENTES CATEGORIES DE NANOMATERIAUX	6
1.2 LES NANOMATERIAUX SOUS FORME DE POUDRES	7
1.2.1. <i>La définition d'une poudre</i>	7
1.2.2. <i>Les procédés de synthèse des nanomatériaux sous forme de poudres</i>	8
1.2.3. <i>Propriétés des nanoparticules et panorama des applications des poudres</i>	10
1.2.3.1. Propriétés des nanoparticules	10
1.2.3.2. Les applications actuelles des poudres dans la société	11
1.2.4. <i>La déclaration obligatoire des nanomatériaux en circulation sur le territoire français : « R-Nano »</i>	13
1.3 LA PROBLEMATIQUE DES NANOMATERIAUX EN HYGIENE DU TRAVAIL	15
1.3.1. <i>Toxicité des nanoparticules et effets sur la santé chez l'Homme</i>	15
1.3.2. <i>Les situations d'expositions professionnelles</i>	17
1.3.3. <i>Evaluation des risques liés aux nanomatériaux sur les lieux de travail au travers de l'approche qualitative de control banding</i>	19
RESUME DU CHAPITRE 1	23
CHAPITRE 2	25
ETAT DE L'ART SUR LA CARACTERISATION DES POUDRES ET DE LEURS AEROSOLS EMIS	25
2.1 CLASSIFICATION DES POUDRES DANS LA CATEGORIE DES NANOMATERIAUX	27
2.1.1. <i>Les différentes définitions pour les nanomatériaux dans le cadre réglementaire</i>	27
2.1.2. <i>La définition recommandée par la Commission Européenne</i>	29
2.1.3. <i>Discussion de la définition des nanomatériaux recommandée par la Commission Européenne</i>	30
2.1.4. <i>Bilan des méthodes de caractérisation des poudres pour la classification dans la catégorie des nanomatériaux</i>	34
2.1.4.1. Les méthodes de mesures de la taille des particules	34
2.1.4.2. La méthode VSSA	39
2.1.4.2.1. Les approches disponibles dans la littérature	39
2.1.4.2.2. L'adsorption de gaz pour la mesure de la surface spécifique des poudres	41
2.1.4.2.3. Autres méthodes pour la mesure de surface spécifique des poudres	46
2.1.4.2.4. La densité des poudres	47
2.2. LA CARACTERISATION DES AEROSOLS DE POUDRES EMIS AU TRAVERS DES METHODES DE DUSTINESS	48
2.2.1. <i>Les générateurs d'aérosols</i>	48
2.2.2. <i>Les méthodes de dustiness : panorama des mises en œuvre</i>	50
2.2.2.1. Introduction	50
2.2.2.2. Méthodes du tambour rotatif (RD) et du petit tambour rotatif (SRD)	53
2.2.2.3. Méthode de la chute continue (CD)	55
2.2.2.4. Méthode du vortex shaker (VS)	56
2.2.2.5. Autres méthodes de dustiness	58
2.2.3. <i>Métrologie des aérosols associée aux méthodes de dustiness</i>	59

2.2.3.1.	Prélèvement de la fraction alvéolaire des aérosols	59
2.2.3.2.	Métrologie en temps réel	60
2.2.3.3.	Prélèvement des aérosols pour observations en microscopie électronique	63
2.2.4.	<i>Effets des conditions opératoires sur les caractéristiques des aérosols de poudres émis avec les méthodes de dustiness</i>	64
2.2.4.1.	Les forces de cohésion des matériaux pulvérulents	64
2.2.4.2.	Effet de l'humidité d'une poudre sur la pulvérulence	66
2.2.4.3.	Effet de la charge électrique à la surface des particules	67
2.2.4.4.	Effets des revêtements à la surface des particules	67
2.2.4.5.	Effet de la surface spécifique	68
2.2.4.6.	Effet de la méthode de dustiness	68
2.2.4.7.	Bilan des paramètres d'influence sur la pulvérulence des poudres	69
2.2.5.	<i>Relations entre les propriétés des poudres et les caractéristiques des aérosols : bilan de la littérature</i>	70
	RESUME DU CHAPITRE 2	72
	CHAPITRE 3	74
	METHODOLOGIE DE RECHERCHE	74
3.1.	PRESENTATION DE LA DEMARCHE EXPERIMENTALE	74
3.2.	PRESENTATION DU POLE NANOMATERIAUX DE L'INRS	75
3.3.	PRESENTATION DES MATERIAUX CHOISIS	76
3.4.	ECHANTILLONNAGE DES POUDRES	80
3.4.1.	<i>Introduction</i>	80
3.4.2.	<i>Echantillonnage rotatif</i>	81
3.4.3.	<i>Echantillonnage manuel</i>	82
3.4.4.	<i>Démarche d'échantillonnage</i>	82
3.5.	TRAITEMENT STATISTIQUE DES DONNEES	83
3.5.1.	<i>Modèle statistique de l'analyse ANOVA</i>	85
3.5.2.	<i>Tests de l'ANOVA</i>	86
	RESUME DU CHAPITRE 3	88
	CHAPITRE 4	90
	PROPOSITION D'UNE DEMARCHE OPERATIONNELLE DE CARACTERISATION DES POUDRES POUR LE REPERAGE DES NANOMATERIAUX	90
4.1.	METHODOLOGIE DE CARACTERISATION DES POUDRES	90
4.1.1.	<i>Intercomparaison des méthodes de caractérisation et matériaux de référence associés</i>	92
4.1.1.1.	Présentation de l'exercice d'intercomparaison des méthodes de caractérisation des poudres	92
4.1.1.2.	Présentation des matériaux de référence pour l'exercice d'intercomparaison des méthodes de caractérisation des poudres	94
4.1.2.	<i>Mesure de potentiel zêta : diffusion électrophorétique de la lumière (laser Doppler)</i>	96
4.1.2.1.	Introduction, principe, matériels et méthodes	96
4.1.2.2.	Potentiel zêta en fonction du pH du milieu de dispersion et formulation des suspensions colloïdales	98
4.1.3.	<i>Caractérisation de la composition chimique : thermogravimétrie (ATG), fluorescence X (XRF) et plasma à couplage inductif - Spectrométrie à Emission Optique (ICP-OES)</i>	101
4.1.3.1.	Composition chimique de surface	101
4.1.3.1.1.	Détermination de la teneur en eau par analyse thermogravimétrique (ATG)	102
4.1.3.1.2.	Détermination de la teneur en carbone par analyse thermo-optique	105
4.1.3.1.3.	Résultats de la caractérisation de la composition chimique de surface des poudres	105
4.1.3.1.4.	Protocole de dégazage des échantillons de poudres	107
4.1.3.2.	Composition chimique interne	107
4.1.3.2.1.	Dosage des composés majoritaires par XRF	107
4.1.3.2.2.	Dosage des traces métalliques par ICP-OES	108
4.1.3.2.3.	Résultats de la caractérisation de la composition chimique interne des poudres	109
4.1.4.	<i>Caractérisation de la structure cristalline par Diffraction des Rayons X (DRX)</i>	110
4.1.4.1.	Introduction, principes, matériels et méthodes	110
4.1.4.2.	Résultats de la caractérisation de la structure cristalline des poudres	112
4.1.5.	<i>Microscopie Electronique à Balayage (SEM) et à Transmission (TEM)</i>	113
4.1.5.1.	Introduction, au principe de microscopie électronique	113
4.1.5.2.	Microscopie Electronique à Balayage (SEM)	114

4.1.5.3.	Microscopie Electronique à Transmission (TEM).....	115
4.1.6.	<i>Détermination de la distribution en taille des particules constituantes</i>	117
4.1.7.	<i>Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS)</i>	120
4.1.8.	<i>Adsorption de gaz</i>	121
4.1.9.	<i>Pycnométrie hélium</i>	123
4.1.10.	<i>Détermination de la VSSA et comparaison des méthodes via les diamètres équivalents des particules constituantes</i>	124
4.2.	RESULTATS DE CARACTERISATION DES POUDRES.....	125
4.2.1.	<i>Résultats de l'intercomparaison des méthodes</i>	125
4.2.1.1.	Adsorption de gaz et pycnométrie hélium.....	125
4.2.1.2.	Distribution en taille des particules constituantes	126
4.2.1.2.1.	Groupe des TiO ₂	131
4.2.1.2.2.	Groupe des SiO ₂	131
4.2.1.2.3.	Les poudres de ZnO et CuO.....	132
4.2.1.2.4.	Discussion des résultats de la comparaison des méthodes TEM et SEM	132
4.2.1.3.	Comparaison des différentes méthodes de mesure de la taille des particules constituantes.....	133
4.2.1.3.1.	La méthode DRX versus la méthode TEM	133
4.2.1.3.2.	La méthode DLS versus la méthode TEM	134
4.2.1.3.3.	La méthode VSSA versus la méthode TEM	135
4.2.2.	<i>Résumé des résultats de la caractérisation des poudres</i>	135
4.3.	PROPOSITION D'UNE APPROCHE OPERATIONNELLE POUR LA CARACTERISATION DES POUDRES POUR LE REPERAGE DES NANOMATERIAUX ET DISCUSSION	138
RESUME DU CHAPITRE 4		144
CHAPITRE 5		146
METHODES DE DUSTINESS : MISE EN ŒUVRE ET PARAMETRES D'INFLUENCE		146
5.1	CONDITIONNEMENT ET CARACTERISATION COMPLEMENTAIRE DES POUDRES.....	146
5.1.1.	<i>Une enceinte climatique pour le conditionnement des matériaux</i>	146
5.1.1.1.	Caractérisation de l'homogénéité et de la stabilité de l'enceinte climatique	147
5.1.1.2.	Dispositifs de conditionnement des poudres	149
5.1.2.	<i>Caractérisation de l'affinité des poudres avec l'eau</i>	151
5.1.2.1.	Adsorption de l'eau	152
5.1.2.2.	Cinétique d'adsorption de l'eau	152
5.1.2.3.	Méthode de l'ascension capillaire	152
5.1.2.4.	Résultats de la caractérisation de l'affinité des poudres avec l'eau	153
5.1.3.	<i>Mesure de la densité bulk et de la densité tassée des poudres</i>	159
5.1.3.1.	Densité tassée pour la détermination du ratio d'Hausner.....	159
5.1.3.2.	Relation entre la surface spécifique et la densité bulk des poudres.....	160
5.2	MÉTHODE DE DUSTINESS VORTEX SHAKER (VS) ET SMALL ROTATING DRUM (SRD).....	161
5.2.1.	<i>La méthode de dustiness vortex shaker (VS)</i>	161
5.2.1.1.	La partie « génération » de l'aérosol du banc d'essai VS.....	162
5.2.1.2.	La ligne d'échantillonnage A.....	164
5.2.1.3.	La ligne d'échantillonnage B	167
5.2.1.3.1.	Le Compteur de Noyau de Condensation (CNC)	167
5.2.1.3.2.	L'impacteur en cascade basse pression à mesure électrique (ELPI)	169
5.2.1.3.3.	Le Mini particle Sampler (MPS).....	173
5.2.1.4.	Séquence d'essai avec la ligne d'échantillonnage A	174
5.2.1.5.	Séquence d'essai avec la ligne d'échantillonnage B	175
5.2.2.	<i>La méthode de dustiness small rotating drum (SRD)</i>	176
5.2.3.	<i>Grille d'essais pour la méthode vortex shaker</i>	178
5.2.4.	<i>Analyse des données</i>	179
5.2.4.1.	Indice de pulvérulence en masse.....	180
5.2.4.2.	Indice de pulvérulence en surface	180
5.2.4.3.	Indice de pulvérulence en nombre	181
5.2.4.4.	Distribution granulométrique.....	181
5.2.4.5.	Observations en microscopie électronique (TEM) des aérosols prélevés	182
5.3	RESULTATS DE LA CARACTERISATION DES AEROSOLS DE POUDRES	183
5.3.1.	<i>Indices de pulvérulence des poudres non conditionnées avec la méthode vortex shaker</i>	183
5.3.2.	<i>Cinétiques d'émission des aérosols avec la méthode vortex shaker</i>	186

5.3.3. Distributions granulométriques des aérosols avec la méthode vortex shaker et observations en microscopie électronique des aérosols prélevés	191
5.3.4. Influence de l'humidité des poudres sur les caractéristiques des aérosols avec la méthode vortex shaker.....	196
5.3.5. Influence de l'humidité des poudres et de la vitesse de rotation du vortex shaker sur les caractéristiques des aérosols.....	199
5.3.6. Influence de la méthode de dustiness : comparaison des méthodes vortex shaker et small rotating drum	200
5.3.7. Relations empiriques entre les propriétés des poudres et la pulvérulence.....	203
5.4 BILAN, DISCUSSIONS ET PERSPECTIVES SUR LES RESULTATS DES EXPERIENCES DE DUSTINESS	205
RESUME DU CHAPITRE 5	208
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	210
ANNEXE A	214
PROCEDES DE SYNTHESE DES POUDES DE TiO₂ ET SiO₂ CHOISIES POUR LE TRAVAIL DE THESE.....	214
A.1 LES DIOXYDES DE TITANE	214
A.1.1. Introduction	214
A.1.2. Procédés de synthèse industriels du TiO ₂	215
A.2 LES SILICES	215
A.2.1. Introduction	215
A.2.2. Procédés de synthèse industriels de la silice amorphe	216
ANNEXE B	218
PROTOCOLE EXPERIMENTAL POUR LA MESURE DE POTENTIEL ZETA EN VUE DE PREPARER DES SUSPENSIONS COLLOÏDALES POUR ANALYSES EN TEM ET DLS	218
B.1 CHOIX DU SOLVANT	218
B.2. PREPARATION DES ALIQUOTES.....	220
B.3. MESURES DE POTENTIEL ZETA	220
ANNEXE C	222
THERMOBALANCES UTILISEES POUR LA DETERMINATION DE LA TENEUR EN EAU DES POUDES	222
C.1 HR83 (METTLER TOLEDO).....	222
C.2 TGA 2 (METTLER TOLEDO).....	223
C.3 Q50 (TA INSTRUMENTS).....	223
ANNEXE D	224
RESULTATS SUPPLEMENTAIRES POUR LES ANALYSES D'ADSORPTION D'AZOTE ET DE PYNOMETRIE HELIUM	224
D.1 ISOTHERMES D'ADSORPTION D'AZOTE	224
D.2. PYNOMETRIE HELIUM	226
ANNEXE E.....	228
DISTRIBUTIONS EN TAILLE DES PARTICULES CONSTITUANTES DES POUDES ETUDIEES.....	228
ANNEXE F.....	232
RESULTATS DE LA CARACTERISATION DE LA POUDE D'ARGENT	232
ANNEXE G	234
ANNEXE H	236
DISTRIBUTIONS GRANULOMETRIQUES EN NOMBRE DES AEROSOLS DE POUDES NON CONDITIONNEES	236
REFERENCES.....	240
LISTE DES COMMUNICATIONS	260

Abréviations

Note : nous avons choisi de conserver plusieurs acronymes anglais dans ce manuscrit (notamment pour les méthodes de caractérisation des poudres) en raison de leur usage courant en langue française.

ANOVA : Analyse de variance

ANSES : Agence Nationale de Sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'Environnement et du travail

ATG : Analyse ThermoGravimétrique

BET : Brunauer Emmett et Teller

CD : Continuous Drop (chute continue)

CEA : Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives

CM : Carré moyen

CNC : Compteur de Noyau de Condensation (ou parfois CPC en termes anglo-saxon)

CRM : Matériau de référence certifié

CV : Coefficient de Variation

DLS : Dynamic Light Scattering (Diffusion Dynamique de la Lumière)

DRX ou (XRD) : Diffraction des Rayons-X (X-Ray Diffraction)

EC : European Commission (Commission Européenne)

ECHA : European CHemical Agency (Agence européenne des produits chimiques)

ELPI : Impacteur en cascade basse pression à mesure électrique (Electrical Low Pressure Impactor)

FDS : Fiche de Données de Sécurité

FT : Fiche Technique

HEPA : High Efficiency Particle Arrestance (abréviation pour les filtres à haute efficacité)

GSD : Ecart-type géométrique (Geometric Standard Deviation)

ICCA : International Council of Chemical Association (Conseil International des Associations de Chimie)

ICCR : International Cooperation on Cosmetic Regulation (Alliance Internationale pour la Régularisation des Cosmétiques)

ICP-OES : Plasma à Couplage Inductif (Inductive Coupled Plasma) avec Spectromètre à Emission Optique (OES)

INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des RISques

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité

IUPAC : International Union of Pure Applied Chemistry (Union Internationale de Chimie Pure Appliquée)

JRC : Joint Research Center

LNE : Laboratoire National de Métrologie et d'Essais

LOD : Limite de Détection

LOQ : Limite de Quantification

MPS : Mini Particle Sampler

NC : abréviation pour non connue ou non conditionnée

NIOSH : National Institute for Occupational Health and Safety

NIST: National Institute of Standards and Technology

NOAA : Nano-objets et leurs agglomérats agrégats

QRM : Matériau de contrôle qualité

RD : Rotating drum (tambour rotatif)

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

RTM : Matériau de référence test

SBL : Sparse Bayesian for Laplace transform inversion

SC : Somme des carrés

SCENIHR : (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks)

SD : Source domain (domaine source)

SEM : Scanning Electron Microscopy (Microscopie Electronique à Balayage)

SRD : Small rotating drum (petit tambour rotatif)

TA : Température Ambiante

TCLA : Taiwan Council of Labor Affairs (ministère des Affaires du Travail Taïwanais)

TEM : Transmission Electron Microscopy (Microscopie Electronique à Transmission)

US EPA : United States Environmental Protection Agency (Agence de Protection Environnementale des États-Unis)

VCI : Verband der Chemischen Industrie (l'Association des Industries Chimiques allemandes)

VS : Vortex shaker

VSSA : Volume Specific Surface Area (Surface Spécifique en Volume)

XRF : Fluorescence X (X-Ray Fluorescence)

Notations

A_{EX} : Surface spécifique externe (m^2/g)

A_I : Surface spécifique interne (m^2/g)

A_T ou A_{BET} : Surface spécifique totale (m^2/g) (ces deux notations sont utilisées de manière équivalente dans ce manuscrit)

C_N : Notation générale pour la concentration en nombre de particules ($\#/cm^3$)

d : Cette notation fait systématiquement référence dans ce manuscrit à un diamètre de particule, plus généralement la taille des particules. Les tailles des particules sont exprimées en μm ou nm.

d_{50} : Diamètre médian de la distribution en taille des particules

D : Facteur de forme (sans dimension)

d_{ae} ou D_{ae} : Diamètre équivalent aérodynamique

d_{ae50} : Diamètre médian de coupure (diamètre aérodynamique)

d_m : Diamètre équivalent de mobilité électrique

ddl : Degré de liberté

d_{DLS} : diamètre équivalent moyen de particule déterminé à partir de mesure DLS

d_{DRX} : Diamètre équivalent moyen des particules obtenu avec la méthode DRX

$d_{min_{VSSA}}$: Taille équivalente de particule pour un seuil de VSSA donné

d_{TEM} : diamètre équivalent moyen de particule déterminé à partir de la distribution en taille des particules constituantes par TEM

d_{VSSA} : diamètre équivalent moyen de particule déterminé à partir de la mesure de VSSA

D_{diff} : Coefficient de diffusion

DI_M : Indice de pulvéulence en masse (mg/kg)

DI_N : Indice de pulvéulence en nombre ($\#/mg$)

DI_S : Indice de pulvéulence en surface (m^2/kg)

E : Champ électrique (V/m)

- ε : Constante diélectrique (F/m)
- F : Force globale d'interaction entre les particules (N)
- F_c : Force d'interaction capillaire (N)
- F_w : Force de type van der Waals (N)
- F_E : Force électrostatique (N)
- γ_l : Tension de surface d'un liquide (N/m)
- HR : Ratio d'Hausner (sans dimension)
- I : Nombre d'intervalles dans la distribution en taille de particules
- K : Nombre de classe dans la distribution en taille de particules
- k_B : Constant de Boltzmann prise à $1.28 \cdot 10^{-23}$ J/K
- m : Notation générale pour la masse (kg)
- m_0 : Masse d'échantillon de poudre utilisée dans une méthode de dustiness (mg ou kg)
- m_f : Masse d'aérosol collectée sur un support filtrant (mg)
- N_a : Nombre d'Avogadro pris à $6.02 \cdot 10^{23}$ mol⁻¹
- N ou n : Notation générale pour un nombre (nombre de particules, nombre d'expériences...)
- η : Viscosité dynamique d'un milieu (kg/m/s)
- P/P^0 : Pression relative
- $\#/cm^3$: Notation pour particules/cm³
- Q : Notation générale pour un débit (m³/min ou L/min)
- R ou r : Notation générale pour un rayon de particule (en nm ou μ m)
- R_h : Rayon hydrodynamique (μ m ou nm)
- ρ : Notation générale pour une densité
- ρ_{bulk} : Densité apparente d'une poudre (ou densité vrac) (kg/m³, unité pratique g/cm³)
- ρ_{poudre} : Densité du matériau (ou densité vraie) (kg/m³, unité pratique g/cm³)
- ρ_{tapped} : Densité apparente d'une poudre tassée dans un volume (kg/m³, unité pratique g/cm³)

S : Notation générale pour une surface géométrique

θ : Angle de contact entre la surface d'un matériau et une goutte d'eau (°)

T : Notation générale pour la température (en °C ou °K)

μ_e : Mobilité électrophorétique ($\text{m}^2/\text{V}/\text{s}$)

V : Notation générale pour un volume (m^3)

$VSSA_{cutoff}$: Seuil de surface spécifique en volume (m^2/cm^3)

ζ : Potentiel zêta (mV)

Listes des figures

Figure 1 : Illustration des différentes catégories de nanomatériaux manufacturés (adapté de l'ISO TS 80004-1 [1] et de Hansen <i>et al</i> [2]).....	6
Figure 2 : Illustration de la définition des agglomérats et des agrégats - (a) agglomérat de fumée de silice, (b) agrégat de silice précipitée. Images de Microscopie Electronique en Transmission.....	7
Figure 3 : Fraction déposée des particules dans les voies respiratoires en fonction du diamètre d'après le modèle de la CIPR (1994) [29] [Copyright INRS - Illustration Jean-André Deledda / 3zigs pour l'INRS].....	15
Figure 4 : Devenir et effets potentiels sur l'organisme des nanoparticules inhalées.	16
Figure 5 : Cycle de vie des nanomatériaux (en poudre) d'après Kuijpers <i>et al</i> [39].	17
Figure 6 : Principe de l'approche d'évaluation des risques dite de control banding d'après INRS [47].....	19
Figure 7 : Thématiques de la recherche bibliographique et les objectifs de la thèse associés.	26
Figure 8 : Répartition par thématique des documents trouvés au cours de la recherche bibliographique.....	27
Figure 9 : Performances de différentes méthodes de mesure de la taille des particules d'après Hodoroaba and Mielke [71] et Babick <i>et al</i> [72]. La case blanche indique une absence d'évaluation pour le critère considéré.....	38
Figure 10 : Logigramme de caractérisation d'une poudre pour déterminer son appartenance à la catégorie des nanomatériaux en utilisant la méthode VSSA d'après Wohlleben <i>et al</i> [73].....	40
Figure 11 : Représentation schématique des différentes surfaces développées d'une particule solide.	42
Figure 12 : Schéma en coupe des différents pores présents dans un matériau divisé issue de Rouquerol <i>et al</i> [5].	42
Figure 13 : Les différentes isothermes d'adsorption selon la classification IUPAC [75]. ...	43
Figure 14 : Principe de calcul d'une aire spécifique à partir d'une monocouche de gaz adsorbé [5].	44
Figure 15 : Représentations graphiques (échelle linéaire à gauche et logarithmique à droite) d'une isotherme d'adsorption d'azote sur une poudre de TiO ₂	45
Figure 16 : Schéma du principe d'une méthode de dustiness.	50
Figure 17 : Illustration des diamètres réels et aérodynamiques des particules d'un aérosol.	51
Figure 18 : Courbes conventionnelles définissant la fraction inhalable, thoracique et alvéolaire d'un aérosol en fonction du diamètre aérodynamique des particules [96].	52
Figure 19 : Schéma du dispositif de génération d'aérosols de la méthode de dustiness du tambour rotatif (RD).....	54
Figure 20 : Schéma du dispositif de génération d'aérosols de la méthode de dustiness du petit tambour rotatif (SRD).....	54
Figure 21 : Schéma du dispositif de génération d'aérosols de la méthode de dustiness de la chute continue (CD).....	56
Figure 22 : Schéma du dispositif de génération d'aérosols de la méthode de dustiness vortex shaker (VS).....	57
Figure 23 : Cartographie des méthodes de dustiness utilisées en Europe, telles que décrites dans les figures 19 à 22.	58
Figure 24 : Schéma du dispositif de génération d'aérosols de la méthode de dustiness « Venturi method » du NIOSH [103].	59

Figure 25 : Cassette de prélèvement et cyclone GK2.69 pour le prélèvement de la fraction alvéolaire au débit de 4.2 L/min.....	60
Figure 26 : Schéma du principe de fonctionnement d'un CNC [131].	61
Figure 27 : Schéma du principe de fonctionnement d'un ELPI (d'après Bau [131]).	63
Figure 28 : Photographie et schéma du système MPS pour le prélèvement des aérosols sur grille TEM.....	64
Figure 29 : Mise en évidence de l'effet de l'humidité de poudres d'argiles sur les indices de pulvéulence en masse en fraction alvéolaire (adapté de Lopez Lilao <i>et al</i> [142]. C2 et K1 sont les noms d'argiles utilisés par les auteurs. Nous ne représentons pas les autres argiles pour des raisons de lisibilité sur le graphe.	66
Figure 30 : Résumé des paramètres d'influence sur la pulvéulence d'une poudre (d'après Klippel <i>et al</i> [168]).	69
Figure 31 : Effet du stockage à température et pression atmosphérique sur la surface spécifique de poudres de silices (adapté de Collins <i>et al</i> [173]).	71
Figure 32 : Logigramme de la démarche expérimentale de la thèse.	74
Figure 33 : Vue extérieure du bâtiment du pôle Nanomatériaux de l'INRS.	75
Figure 34 : Echantillonnage des poudres avec le diviseur d'échantillon rotatif PT 100 (Retsch).....	81
Figure 35 : Démarche de l'échantillonnage des poudres de la thèse.	83
Figure 36 : Pictogramme « nanomatériaux » préconisé par l'INRS.	83
Figure 37 : Processus de fonctionnement de l'outil statistique d'intercomparaison de méthodes proposé par le LNE.	84
Figure 38 : Méthodologie de caractérisation des poudres élaborée pour le travail de thèse.	91
Figure 39 : Représentation de l'état de charge électrique d'une particule dans un solvant (source www.horiba.com).	97
Figure 40 : Schéma et photographie d'une cellule de mesure du potentiel zêta (appareil Zetasizer Nano ZS, Malvern).	97
Figure 41 : Potentiel zêta des particules de TiO ₂ en fonction du pH de la suspension colloïdale (eau MilliQ 180 Ω - 0.5 mg/mL). Mesures effectuées à l'aide du ZetaSizer Nano ZS (Malvern).	99
Figure 42 : Potentiel zêta des particules de SiO ₂ en fonction du pH de la suspension colloïdale (eau MilliQ 180 Ω - 0.5 mg/mL sauf SiO ₂ D, mélange eau MilliQ 180 Ω - isopropanol 50/50 – 0.5 mg/mL). Mesures effectuées à l'aide du ZetaSizer Nano ZS (Malvern).	99
Figure 43 : Potentiel zêta des particules de ZnO et CuO en fonction du pH de la suspension colloïdale (eau MilliQ 180 Ω - 0.5 mg/mL pour ZnO et mélange eau MilliQ 180 Ω - isopropanol 50/50 – 0.5 mg/mL pour le CuO). Mesures effectuées à l'aide du ZetaSizer Nano ZS (Malvern).	100
Figure 44 : Thermogramme typique de la poudre de TiO ₂ E obtenu avec la thermobalance HR83. Les incertitudes de mesures sont représentées sur ce thermogramme moyen de trois essais par la surface bleue qui entoure la courbe.	103
Figure 45 : Evolution des biais des teneurs en eau mesurées par rapport aux valeurs de référence entre les différents réplicas (E1, E2 et E3) pour l'appareil HR83.....	104
Figure 46 : Schéma du principe de fluorescence X d'après Kaščáková <i>et al</i> [213].	108
Figure 47 : Schéma du phénomène ondulatoire de diffraction de la lumière à la traversée d'une fente (en rouge) de dimension proche de la longueur d'onde.....	110
Figure 48 : Représentation schématique d'une expérience de DRX sur poudre d'après Esnouf [217].	111
Figure 49 : Illustration des interactions électrons-matière en lien avec les techniques de microscopie TEM et SEM.	114
Figure 50 : Schéma du principe de fonctionnement d'un Microscope Electronique à Balayage (SEM) (www.enam.fr).	115
Figure 51 : Schéma du principe de fonctionnement du Microscope Electronique en Transmission (TEM) (www.wikipedia.org).....	116

Figure 52 : Procédure de préparation des grilles TEM par la méthode dite de la « goutte inversée » [222].	117
Figure 53 : Exemple d'une représentation d'une distribution cumulée obtenue à partir d'analyse d'images TEM (cas de la poudre de SiO ₂ C).	119
Figure 54 : Illustration du rayon hydrodynamique d'une particule R _h .	120
Figure 55 : Schéma du principe de mesure de l'appareil de DLS Vasco (Cordouan Technologies) (d'après la brochure commerciale de l'instrument).	121
Figure 56 : Schéma d'une cellule de manométrie d'adsorption de gaz [5].	122
Figure 57 : Schéma du principe de mesure d'un pycnomètre gaz (hélium), avec 1 : valve d'entrée du gaz; 2 : valve; 3 : valve de sortie du gaz; 4 : cellule de référence; 5 : cellule échantillon et 6 : capteur de pression, d'après l'ISO 12854 [209].	123
Figure 58 : (a) Comparaison des surfaces spécifiques externes des poudres obtenues à l'ENSTIB et au MADIREL – (b) Comparaison des densités des matériaux obtenues à l'ENSTIB et au laboratoire Nanostruktur. Les barres d'erreurs indiquent un écart-type ($n = 3$).	126
Figure 59 : Comparaison des diamètres équivalents moyens des particules obtenus par DLS, VSSA et DRX avec les diamètres équivalents moyens de particules obtenus en TEM. Les barres d'erreurs indiquent un écart-type.	134
Figure 60 : Graphes radars résumant les caractéristiques de poudres industrielles de TiO ₂ étudiées dans ce travail.	136
Figure 61 : Graphes radars résumant les caractéristiques de poudres industrielles de SiO ₂ étudiées dans ce travail.	137
Figure 62 : Graphes radars résumant les caractéristiques de poudres industrielles de ZnO et de CuO étudiées dans ce travail.	138
Figure 63 : Démarche de caractérisation d'une poudre proposée pour le repérage des nanomatériaux.	138
Figure 64 : Distribution des VSSA des poudres (ordre croissant) et diamètres équivalents associés. Les diamètres équivalents sont basés sur une hypothèse de forme de particule sphérique (facteur de forme $D = 3$).	139
Figure 65 : Distribution des VSSA des poudres (ordre croissant) de ce travail et des données disponibles dans la littérature [73, 232].	141
Figure 66 : Enceinte climatique Climats utilisée pour conditionner les poudres avant les expériences de dustiness (photographie commerciale).	147
Figure 67 : Schéma du positionnement des sondes de mesure dans le volume utile de l'enceinte climatique Climats pour les mesures d'homogénéité et de stabilité de l'humidité.	148
Figure 68 : Résultats des essais de régulation de l'humidité de l'enceinte climatique avec les 9 sondes de mesure pour deux périodes d'ouverture/fermeture de l'enceinte (humidité de consigne 80%).	149
Figure 69 : Boîtes de Pétri utilisées pour le conditionnement des poudres et leurs cages de conditionnement.	150
Figure 70 : Représentation du gradient d'humidité dans la poudre de SiO ₂ 4850MR et évolution de la teneur en eau de la poudre conditionnée (80% d'humidité relative, 23°C, 1 jour) en fonction de l'épaisseur étalée.	150
Figure 71 : Représentation des caractères hydrophiles/hydrophobes d'un matériau (mouillage).	151
Figure 72 : Chronologie du retrait des boîtes de Pétri de l'enceinte climatique pour le suivi de la cinétique d'adsorption d'eau des poudres.	152
Figure 73 : Principe de la mesure par ascension capillaire avec un tensiomètre.	153
Figure 74 : Isothermes d'adsorption de l'eau des poudres de TiO ₂ .	154
Figure 75 : Isothermes d'adsorption de l'eau des poudres de SiO ₂ 244FP et de SiO ₂ 4850MR.	154
Figure 76 : Evolution de la teneur en eau des poudres de TiO ₂ D et TiO ₂ E en fonction du temps pour un conditionnement à 80% d'humidité relative en enceinte climatique.	155

Figure 77 : Angles de contact entre une goutte d'eau et la surface des particules par ascension capillaire.....	157
Figure 78 : Evolution des teneurs en eau des poudres de TiO ₂ en fonction de leurs surfaces spécifiques totales, pour différentes humidités relatives de conditionnement dans l'enceinte climatique (conditionnement une semaine, mesure de teneur en eau avec la thermobalance HR83). Les barres d'erreurs indiquent un écart-type (n = 3).....	158
Figure 79 : Evolution des teneurs en eau des poudres de SiO ₂ en fonction de leurs surfaces spécifiques totales pour différentes humidités relatives de conditionnement dans l'enceinte climatique (conditionnement une semaine, mesure de teneur en eau avec la thermobalance HR83). Les barres d'erreurs indiquent un écart-type (n = 3).....	158
Figure 80 : Densités bulk des poudres mesurées par méthode gravimétrique. Les barres d'erreurs indiquent un écart-type (n = 3). Comparaison avec les densités théoriques des matériaux.	160
Figure 81 : Evolution des densités bulk des poudres de TiO ₂ et SiO ₂ non conditionnées en fonction de leur surface spécifique totale. Les barres d'erreurs indiquent un écart-type (n = 3).....	161
Figure 82 : Configurations du banc vortex shaker utilisé dans ce travail.	162
Figure 83 : (a) – Schéma de la partie « génération » de l'aérosol de la méthode VS avec 1 : air comprimé, 2 : débitmètre massique, 3 : système d'humidification de type bulleur, 4 : filtre HEPA, 5 : vanne (entrée de l'air dans le cylindre et système de by-pass pour le chargement de la poudre), 6 : tube cylindrique contenant la poudre, 7 : socle en caoutchouc maintenant le cylindre, 8 : système vortex shaker (b) – Eléments géométriques du tube cylindrique (les longueurs sont exprimées en mm). Schéma d'après le standard pr EN 1799 [121].	163
Figure 84 : Schéma du banc d'essai vortex shaker composé de la ligne d'échantillonnage de l'aérosol A, avec 9 : vanne du système by-pass, 10 : vanne de la ligne d'échantillonnage, 11 : tube de prélèvement antistatique (diamètre interne 6 mm), 12 : cyclone GK2.69 collectant la fraction alvéolaire de l'aérosol au débit de 4.2 L/min (Q _{VS}), 13 : cassette de prélèvement munie d'un filtre PTFE de diamètre 37 mm porosité 1 µm, 14 : pompe. Schéma d'après le standard pr EN 1799 [121].	164
Figure 85 : Photographie d'un filtre PTFE 37 mm et de porosité 1 µm – (b) microphotographie SEM de la face collectrice du filtre PTFE que nous avons réalisé à l'IJL (CC-MEM, SEM XL30 FEG Philips).....	165
Figure 86 : Caractérisation de la perte de charge de filtres PTFE pour différents débits d'air.	165
Figure 87 : Evolution de l'humidité de l'air de la ligne A d'échantillonnage du banc VS au cours de l'enchaînement de trois expériences de dustiness sur air propre.	166
Figure 88 : Schéma du banc d'essai vortex shaker composé de la ligne d'échantillonnage de l'aérosol B, avec 9 : vanne du système by-pass, 10 : vanne de la ligne d'échantillonnage, 11 : tube de prélèvement antistatique (diamètre interne 6 mm), 12 : cyclone GK2.69 collectant la fraction alvéolaire de l'aérosol, 13 : flow splitter, 14 : ELPI au débit de 10 L/min (Q _A (2.5 L/min) + Q _{Dil} (7.5 L/min)), 15 : Compteur de Noyau de Condensation (CNC ou CPC) au débit de 0.7 L/min et équipé d'un cyclone de diamètre de coupure 2.9 µm à ce débit, 16 : pompe au débit de 1 L/min, 17 : système MPS, 18 : cassette munie d'un filtre PTFE 25 mm. Schéma d'après le standard pr EN 1799 [121].	167
Figure 89 : Boîtes à moustaches représentant l'évolution des ratios de concentrations des CNC 3007 « MA 2009 » et « MA 2012 » vérifiés sur le dispositif DCC [250].....	168
Figure 90 : Evolution du ratio du diamètre médian aérodynamique d'une distribution log-normale simulée avec une densité de particule ρ par rapport à celui de référence ($\rho = 1 \text{ g/cm}^3$).....	171
Figure 91 : Temps pour atteindre 95% de la réponse par canal de l'ELPI et pour les différents calibres (aérosol de DEHS).....	172
Figure 92 : Réponse normalisée à un pic de concentration de l'ELPI + et de l'ELPI pour les différents calibres.....	172
Figure 93 : Image TEM (CM 200, Philips) d'un carreau de grille Holey Carbon film Cu 400 Mesh utilisée pour les prélèvements des aérosols avec le dispositif MPS.	174

Figure 94 : Séquence d'essai avec la ligne d'échantillonnage A du banc VS.	175
Figure 95 : Séquence d'essai avec la ligne d'échantillonnage B du banc VS.	176
Figure 96 : Schéma du banc d'essai SRD utilisé à l'INRS dans le cadre du stage de master.	177
Figure 97 : Processus d'analyse des données de l'ELPI (valable pour l'ELPI +).	182
Figure 98 : Indices de pulvéulence en masse en fraction alvéolaire des poudres non conditionnées obtenus avec le banc VS (humidité relative de l'air 50%). Les barres d'erreurs représentent un écart-type (n = 3).	183
Figure 99 : Microphotographie SEM de la face collectrice d'un filtre PTFE chargé en particules de SiO ₂ 4850MR. Image réalisée à l'IJL (CC-MEM, SEM XL30 FEG Philips, en mode de détection électrons rétro-diffusés).	184
Figure 100 : Indices de pulvéulence en nombre, en masse et en surface en fraction alvéolaire des poudres non conditionnées obtenus avec le banc VS (humidité relative de l'air 50%). Les barres d'erreurs représentent un écart-type (n = 3).	185
Figure 101 : Classement des poudres en fonction de leur indices de pulvéulence selon les métriques nombre et masse (méthode VS, poudres non conditionnées, humidité relative de l'air 50%). Les barres d'erreurs représentent un écart-type (n=3).	185
Figure 102 : Classement des poudres en fonction de leur indices de pulvéulence selon les métriques masse et surface (méthode VS, poudres non conditionnées, humidité relative de l'air 50%). Les barres d'erreurs indiquent un écart-type (n = 3).	186
Figure 103 : Cinétique moyenne d'émission d'un aérosol de TiO ₂ D non conditionné au cours d'une expérience de dustiness avec le banc VS (humidité relative de l'air 50%). La courbe en pointillés rouges indique l'écart-type (n = 3).	187
Figure 104 : Cinétiques moyennes d'émissions des aérosols de TiO ₂ avec le banc VS (poudres non conditionnées/humidité relative de l'air 50%).	188
Figure 105 : Cinétiques moyennes d'émissions des aérosols de SiO ₂ avec le banc VS (poudres non conditionnées/humidité relative de l'air 50%).	188
Figure 106 : Cinétiques moyennes d'émissions des aérosols de ZnO, CuO et Ag avec le banc VS (poudres non conditionnées/humidité relative de l'air 50%).	189
Figure 107 : Cinétiques moyennes d'émissions des aérosols de SiO ₂ D avec le banc VS (poudres non conditionnées/humidité relative de l'air 50%).	190
Figure 108 : Comparaison des indices de pulvéulence en nombre et en masse en fraction alvéolaire pour les poudres non conditionnées de SiO ₂ C, D, E et CuO obtenus avec la méthode VS pour les lignes d'échantillonnage A et B avec un réservoir du cyclone GK2.69 allongé ou non. Les barres d'erreurs indiquent un écart-type (n = 3).	191
Figure 109 : Distribution granulométrique typique d'un aérosol de TiO ₂ E obtenue pour des poudres non conditionnées avec la méthode VS (humidité relative de l'air 50%, instrument ELPI). Les barres d'erreurs indiquent un écart-type sur l'étage (n= 3).	192
Figure 110 : Distribution granulométrique typique d'un aérosol de SiO ₂ E obtenue pour des poudres non conditionnées avec la méthode VS (humidité relative de l'air 50%, instrument ELPI). Les barres d'erreurs indiquent un écart-type sur l'étage (n= 3).	192
Figure 111 : (a) - Distribution granulométrique des agrégats de l'aérosol du TiO ₂ E non conditionné avec la méthode VS (humidité relative de l'air 50%) suite au prélèvement MPS (b) - Distribution granulométrique des particules de l'aérosol du TiO ₂ E non conditionné avec la méthode VS (humidité relative de l'air 50%) obtenue avec l'ELPI.	193
Figure 112 : Images TEM des prélèvements MPS réalisés sur les aérosols de poudres de TiO ₂ A, E, SiO ₂ A1 et A2 non conditionnées avec la méthode VS (humidité de l'air 50%). .	194
Figure 113 : Images TEM des prélèvements MPS réalisés sur les aérosols de poudres de SiO ₂ D, ZnO, CuO et Ag non conditionnées avec la méthode VS (humidité de l'air 50%). ...	195
Figure 114 : Indices de pulvéulence en masse en fraction alvéolaire (n = 3) obtenus avec la méthode VS pour trois humidités de conditionnement des poudres. Les barres d'erreurs représentent un écart-type (n = 3). Les étoiles indiquent un effet significatif du conditionnement 80% ou 50% par rapport au conditionnement 20%.	196
Figure 115 : Indices de pulvéulence en nombre en fraction alvéolaire (n = 3) obtenus avec la méthode VS pour trois humidités de conditionnement des poudres. Les barres	

d'erreurs représentent un écart-type (n = 3). Les étoiles indiquent un effet significatif du conditionnement 80% par rapport au conditionnement 20%.....	196
Figure 116 : Distributions granulométriques de l'aérosol de TiO ₂ obtenues avec la méthode VS pour trois humidités de conditionnement des poudres (ELPI). Les barres d'erreurs indiquent un écart-type sur l'étage (n= 3).....	198
Figure 117 : Indices de pulvéulence en nombre en fraction alvéolaire obtenus avec la méthode VS pour trois humidités de conditionnement et trois vitesses de rotation pour les poudres de TiO ₂ E, SiO ₂ 4850MR et 244FP. Les barres d'erreurs indiquent un écart-type (n = 3).....	200
Figure 118 : Indices de pulvéulence en nombre et en masse en fraction alvéolaire des poudres non conditionnées obtenus avec les méthodes VS et SRD (humidité relative de l'air 50%). Les indices en nombre se lisent sur l'axe vertical gauche du graphique, et les indices en masse sur l'axe vertical droit du graphique. Les barres d'erreurs indiquent un écart-type (n = 3).....	201
Figure 119 : Cinétiques moyennes d'émissions des aérosols de TiO ₂ A, C E et SiO ₂ 244FP et 4850MR avec la méthode SRD (poudres non conditionnées/humidité relative de l'air 50%).....	202
Figure 120 : Evolution des indices de pulvéulence en masse en fraction alvéolaire avec les surfaces spécifiques totales des poudres et des densités bulk obtenus avec la méthode VS pour tous les conditionnements de poudres. Les barres d'erreurs indiquent un écart-type (n = 3).....	203
Figure 121 : Evolution des indices de pulvéulence en nombre en fraction alvéolaire avec les surfaces spécifiques totales des poudres et des densités bulk obtenus avec la méthode VS pour tous les conditionnements de poudres. Les barres d'erreurs indiquent un écart-type (n = 3).....	204
Figure 122 : Evolution des indices de pulvéulence en nombre en fraction alvéolaire obtenus avec la méthode VS en fonction du ratio d'Hausner des poudres non conditionnées (humidité relative de l'air 50%).	205
Figure 123 : Poudre de dioxyde de titane (TiO ₂ forme rutile).....	214
Figure 124 : Poudres de silices amorphes : à gauche : silice précipitée, à droite silice pyrogène.....	217
Figure 125 : Poudre de fumée de silice.....	217
Figure 126 : Photographie de la dispersion dans l'eau MilliQ de la poudre SiO ₂ D.....	219
Figure 127 : Photographies des dispersions dans l'eau MilliQ de la SiO ₂ B (à gauche) et de la SiO ₂ C (à droite).	219
Figure 128 : Isothermes d'adsorption d'azote des poudres de TiO ₂ (ENSTIB).	224
Figure 129 : Isothermes d'adsorption d'azote des poudres de SiO ₂ (ENSTIB).	225
Figure 130 : Isothermes d'adsorption d'azote des poudres de ZnO et CuO (ENSTIB). ..	225
Figure 131 : Histogrammes des distributions en taille et courbes cumulées des particules constituantes des poudres étudiées (cas des populations sphériques).....	228
Figure 132 : Histogrammes des distributions en taille et courbes cumulées des particules constituantes des poudres étudiées (cas des populations sphériques et bâtonnets).	230
Figure 133 : Image SEM de la poudre d'argent.....	233
Figure 134 : Histogramme de la distribution en taille des particules constituantes de la poudre d'argent et courbe cumulée.	233
Figure 135 : Efficacités de transport des particules dans les différentes lignes pour prélèvement (P) et mesure en temps réel (M) et courbe conventionnelle de la fraction alvéolaire (EN 481). Calculs effectués à l'aide de modèles semi-empiriques dans l'hypothèse particules sphériques de densité unitaire.....	234
Figure 136 : Distributions granulométriques en nombre des aérosols de poudres non conditionnées de TiO ₂ A, B, C et D avec la méthode VS (humidité relative de l'air 50%, instrument ELPI). Les barres d'erreurs indiquent un écart-type sur l'étage (n = 3).....	236
Figure 137 : Distributions granulométriques en nombre des aérosols de poudres non conditionnées de TiO ₂ E, SiO ₂ A1, A2, et B avec la méthode VS (humidité relative de l'air 50%, instrument ELPI). Les barres d'erreurs indiquent un écart-type sur l'étage (n = 3).....	237

Figure 138 : Distributions granulométriques en nombre des aérosols de poudres non conditionnées de SiO₂ C, D, E et 4850MR avec la méthode VS (humidité relative de l'air 50%, instrument ELPI). Les barres d'erreurs indiquent un écart-type sur l'étage (n = 3).....237

Figure 139 : Distributions granulométriques en nombre des aérosols de poudres non conditionnées de SiO₂ 244FP, ZnO, CuO et Ag avec la méthode VS (humidité relative de l'air 50%, instrument ELPI). Le barres d'erreurs indiquent un écart-type sur l'étage (n = 3).238

Listes des tableaux

Tableau 1 : Principaux procédés d'élaboration des poudres en industrie (INDUS) et laboratoire de recherche (RE).	9
Tableau 2 : Exemples d'applications des nanopoudres parmi les principaux secteurs d'activité d'après INRS [18].	11
Tableau 3 : Comparaison des quatre items principaux des rapports R-Nano sur les années 2015 [26], 2016 [27] et 2017 [28].	14
Tableau 4 : Exemples de classifications de situations d'expositions professionnelles dans les différents « source domain » (SD d'après Kuijpers <i>et al</i> [39]).	18
Tableau 5 : Classification des poudres en fonction de leurs humidités et le facteur multiplicateur E associé d'après l'outil du Stoffenmanager Nano [52].	21
Tableau 6 : Exemples de différentes définitions relatives aux nanomatériaux dans le cadre réglementaire d'après le rapport scientifique du JRC [53] et de la revue de Boverhof <i>et al</i> [54].	28
Tableau 7 : Exemples de sujets traités par le JRC entre 2012 et 2015 en vue de faire évoluer la définition de la Commission Européenne relative aux nanomatériaux (d'après les rapports du JRC [65, 66]).	30
Tableau 8 : Facteurs de forme pour la détermination de la valeur seuil de VSSA en fonction de l'aspect des particules.	32
Tableau 9 : Descriptions des méthodes par comptage pour la mesure de la taille des particules étudiées par le projet Nanodefine [71,72]. L'état physique du matériau est indiqué en gras.	35
Tableau 10 : Descriptions des méthodes par séparation pour la mesure de la taille des particules étudiées par le projet Nanodefine [71,72]. L'état physique du matériau est indiqué en gras.	36
Tableau 11 : Descriptions des méthodes intégrales pour la mesure de la taille des particules étudiées par le projet Nanodefine [71,72]. L'état physique du matériau est indiqué en gras.	37
Tableau 12 : Critères d'évaluation des méthodes de mesure de la taille des particules et les questions associées [70, 71, 72].	38
Tableau 13 : Classification de la pulvérulence pour la méthode du tambour rotatif [99]. ..	52
Tableau 14 : Comparaison des dispositifs de générations d'aérosols des méthodes de dustiness RD et SRD.	55
Tableau 15 : Ratio d'Hausner et caractéristiques rhéologiques de poudres associées d'après Boschini <i>et al</i> [171].	70
Tableau 16 : Poudres industrielles utilisées dans le travail de thèse. Les données non connues sont notées NC.	78
Tableau 17 : Bilan « Hygiène et Sécurité » concernant les poudres industrielles utilisées dans la thèse.	79
Tableau 18 : Tableau récapitulatif de l'analyse ANOVA utilisée dans ce travail.	87
Tableau 19 : Propriétés physico-chimiques des poudres à caractériser, méthodes, appareillages et instituts partenaires associés.	93
Tableau 20 : Matériaux de référence utilisés dans l'exercice d'intercomparaison. La lettre P indique que le matériau est en poudre tandis que la lettre S indique que le matériau est une suspension colloïdale.	95
Tableau 21 : Formulations des suspensions colloïdales stables suite aux mesures de potentiel zêta.	101
Tableau 22 : Caractéristiques des thermobalances utilisées pour la détermination de la teneur en eau des poudres.	102

Tableau 23 : Programmes de chauffe utilisés avec les différentes thermobalances. TA est l'abréviation de température ambiante.....	103
Tableau 24 : Résultats des mesures de la teneur en eau des poudres de référence avec les différents appareils. Les incertitudes de mesure indiquées correspondent à un écart-type ($n = 3$). En raison d'une trop faible quantité de NM 110, la mesure de la teneur en eau pour cette poudre de référence n'a pas été réalisée avec la HR83.....	104
Tableau 25 : Résultats de la caractérisation de la teneur en eau et de la teneur en carbone des poudres industrielles. Les incertitudes de mesures indiquées correspondent à un écart-type ($n = 3$). La LOD pour les teneurs en carbone correspond à 0.0010%.....	106
Tableau 26 : Résultats de la caractérisation de la composition chimique interne des poudres industrielles. Les incertitudes de mesures indiquées correspondent à un écart-type ($n = 3$).....	109
Tableau 27 : Protocoles expérimentaux utilisés pour la DRX à l'IJL (CC-X Gamma) et au LNE.....	112
Tableau 28 : Résultats de la caractérisation de la structure cristalline des poudres par DRX obtenus à l'IJL (CC-X-Gamma).....	112
Tableau 29 : Résultats des simulations des distributions en taille de particules constituantes pour plusieurs valeurs de particules comptées N.....	118
Tableau 30 : Résultats des mesures de la surface spécifique totale suivant le modèle de calcul BET pour le matériau de référence SRM 1898. Les valeurs sont indiquées avec un écart-type ($n = 3$).....	123
Tableau 31 : Résumé des mesures de tailles moyennes équivalentes de particules constituantes avec les méthodes TEM, DLS, DRX et VSSA.....	125
Tableau 32 : Images typiques des particules constituantes des poudres observées en TEM et en SEM.....	127
Tableau 33 : Résultats des analyses TEM et SEM (observations et distributions en taille des particules). Les valeurs sont indiquées avec un écart-type.....	130
Tableau 34 : Résultats de la caractérisation de l'homogénéité et de la stabilité de l'enceinte climatique pour trois humidités de consigne.....	148
Tableau 35 : Poudres de l'étude choisies pour les conditionnements aux trois taux d'humidités relatives de 80%, 50% et 20% avant les expériences de dustiness.....	157
Tableau 36 : Coefficients de corrélation R^2 obtenus pour les ajustements d'une relation linéaire entre la teneur en eau des poudres de TiO_2 et la surface spécifique totale.....	159
Tableau 37 : Coefficients de corrélation R^2 obtenus pour les ajustements d'une relation linéaire entre la teneur en eau des poudres de SiO_2 et la surface spécifique totale.....	159
Tableau 38 : Fréquences associées aux vitesses de rotation du système vortex et amplitudes du mouvement orbital du tube cylindrique correspondantes.....	163
Tableau 39 : Evolution de la fréquence d'agitation du vortex en fonction du temps sur 1 minute.....	164
Tableau 40 : LOD des membranes PTFE obtenues pour des filtres non prélevés et conditionnés à différentes humidités, et LOD des membranes PTFE pour des expériences avec la ligne d'échantillonnage A du banc VS pour différentes humidités de l'air circulant dans le banc.....	166
Tableau 41 : Diamètre médians de coupure aérodynamiques de l'ELPI et de l'ELPI + pour une densité de particules prise égale à 1 g/cm^3	170
Tableau 42 : LOQ moyennes de l'ELPI par calibre pour l'ensemble des canaux de l'impacteur.....	173
Tableau 43 : Grille d'essais réalisés pour l'étude des aérosols des poudres choisies avec la méthode de dustiness vortex shaker (les lignes d'échantillonnage A et B).....	178
Tableau 44 : Modes moyens des distributions granulométriques des aérosols de poudres non conditionnées obtenus avec la méthode VS (humidité relative de l'air 50%). Les incertitudes correspondent à un écart-type ($n = 3$).....	193
Tableau 45 : Mesures de teneurs en eau des poudres conditionnées ($n = 1$) avec l'instrument HR83 (voir le chapitre 4).....	198

Tableau 46 : Modes principaux des distributions granulométriques des aérosols de poudres non conditionnées obtenus avec les méthodes VS et SRD (ELPI, humidité relative de l'air 50%). Les incertitudes correspondent à un écart-type ($n = 3$).	202
Tableau 47 : Coefficients de corrélation R^2 obtenus pour les ajustements d'une relation linéaire entre les indices de pulvéulence en nombre et en masse en fraction alvéolaire et les surfaces spécifiques totales des poudres.	204
Tableau 48 : Surfaces spécifiques externes des poudres étudiées obtenues dans les laboratoires de l'ENSTIB et du MADIREL. Les incertitudes de mesures correspondent à un écart-type ($n = 3$).	226
Tableau 49 : Densités des matériaux (g/cm^3) obtenues dans les laboratoires Nanostruktur et de l'ENSTIB. Les incertitudes de mesures correspondent à un écart-type ($n = 3$).	226
Tableau 50 : Caractéristiques physico-chimiques de la poudre d'argent étudiée dans le travail de thèse.	232
Tableau 51 : Biais obtenus sur les valeurs des indices de pulvéulence en nombre et en masse pour deux matériaux tenant compte du dépôt des particules dans les lignes d'échantillonnage par rapport aux indices obtenus sans la prise en compte du dépôt.	235

Introduction générale

Les nanomatériaux représentent un enjeu économique et technologique important. Leurs dimensions nanométriques leur confèrent des propriétés nouvelles telles que résistance mécanique, réactivité chimique, ou encore, conductivité thermique ou électrique améliorée; utiles pour de nombreuses applications dans les domaines de la santé, l'électronique, l'automobile, la chimie, l'énergie, l'environnement et bien d'autres.

Les nanomatériaux manufacturés sont des substances entrant de plus en plus dans la composition d'une grande variété de produits. Les entreprises et les laboratoires fabriquant, utilisant ou distribuant des nanomatériaux manufacturés sont chaque jour plus nombreux. La forme la plus couramment utilisée est la forme poudre nanostructurée (nanopoudre). En effet, la forme « poudre » est avantageuse pour les professionnels de l'industrie et de la recherche : méthodes de synthèse maîtrisées, diversités de compositions chimiques et granulométriques, facilité de stockage et de mise en œuvre (incorporation dans des matrices ou des moules pour le frittage, la fonderie, les poteries etc...).

Cependant, les opérations pouvant être à l'origine d'émission d'aérosols de poudres sont nombreuses dans les situations de travail (ouverture de sacs, mélange, nettoyage de postes, dépôt de poudre sur des surfaces, pesée etc...). Les aérosols peuvent contenir des nanoparticules individuelles, des agrégats ou des agglomérats de ces nanoparticules. Les nanopoudres constituent donc une source potentielle d'exposition des salariés, en particulier par inhalation. Si la toxicité des nanoparticules a été mise en évidence dans plusieurs travaux scientifiques, les connaissances sur les effets sur la santé chez l'Homme restent encore à approfondir. Face à cette problématique, il est donc nécessaire d'évaluer les risques associés pour proposer des mesures préventives adaptées.

L'évaluation des risques professionnels est encore aujourd'hui contrariée par le manque d'une démarche opérationnelle à la fois sur les aspects catégorisation des poudres dans le champ des nanomatériaux et du mesurage des expositions aux aérosols. Les connaissances sur les expositions restent également insuffisantes, notamment en raison de la difficulté de mise en œuvre *in situ* de campagnes de mesurage des expositions. Devant le grand nombre de scénarii d'exposition et la diversité des nanopoudres, le développement des méthodes en laboratoire documentant l'évaluation *a priori* des expositions est manifeste.

Parmi ces méthodes, se trouvent les méthodes d'aérosolisation (dites de pulvéulence ou dustiness). La dustiness est définie comme la capacité qu'a une poudre à générer un aérosol suite à une sollicitation mécanique (chute, vibration, fluidisation). La connaissance de la dustiness de poudres peut permettre la classification des substances en fonction de leur pulvéulence ou bien d'intégrer des modèles d'expositions. Elle peut de même être utilisée dans une approche de développement responsable des nanomatériaux (« safe by design »). En outre, des méthodes de dustiness font l'objet de normes européennes récentes. Il s'agit d'un élément clef dans une démarche d'évaluation des risques, et certains organismes y font déjà référence (OCDE, ECHA). Malgré tout, les paramètres d'influence significative n'ont pas été définis ni étudiés pour ces méthodes, en particulier l'humidité des poudres ou les conditions d'essai (vitesses d'air, vitesse d'agitation mécanique etc...).

Enfin, il n'existe à ce jour quasiment pas de travaux scientifiques sur les relations entre les propriétés physico-chimiques des nanopoudres et les caractéristiques des aérosols qui peuvent être émis. De telles relations permettraient d'estimer, par exemple, la pulvéulence

de poudres connaissant leurs propriétés et repérer, dès leur élaboration, les substances *a priori* les plus émissives.

Un travail visant à documenter et compléter les points précédemment évoqués s'avérerait donc nécessaire. Pour répondre à ce besoin, trois objectifs ont été fixés dans ce sujet de thèse en lien avec le contexte présenté :

- **proposer une méthodologie de caractérisation en laboratoire d'une poudre en l'état**, opérationnelle et accessible notamment aux hygiénistes du travail, permettant de déterminer son appartenance ou non à la catégorie des nanomatériaux. Ce repérage des nanomatériaux intègre par ailleurs la première étape d'une évaluation des risques.
- **développer au laboratoire des méthodes de dustiness** permettant d'étudier l'émission d'aérosols de nanopoudres et en particulier des facteurs d'influence sur les résultats.
- **établir des relations entre les propriétés physico-chimiques des nanomatériaux en poudre et les caractéristiques des aérosols** qui peuvent être émis pour une méthode de dustiness donnée.

Ce manuscrit est organisé autour de cinq chapitres détaillant les différents points cités ci-dessus. Chaque chapitre est clôturé par un résumé d'une page.

Le **premier chapitre** est dédié à des généralités sur les nanomatériaux et la problématique santé-travail qu'ils génèrent. Nous nous pencherons en particulier sur le cas des poudres, leurs méthodes de synthèse principalement à l'échelle industrielle, leurs utilisations et propriétés, leur présence sur les lieux de travail et les moyens actuels pour évaluer les risques associés. Nous mettrons en évidence les différents besoins sur ce dernier point afin de montrer comment notre travail peut apporter des solutions.

Le **chapitre 2** est un bilan approfondi de la littérature sur les différentes problématiques du sujet. Nous y expliquerons d'abord la démarche de travail bibliographique, puis, nous détaillerons dans l'ordre chronologique de la recherche documentaire les différents éléments essentiels à la compréhension de notre stratégie expérimentale qui en découle. En particulier, nous mettrons en avant les principes des méthodes qui seront mises en œuvre dans cette étude à la fois sur le volet caractérisation des poudres et le volet caractérisation des aérosols.

Le **chapitre 3** présente la méthodologie de recherche avec notamment une description de notre stratégie expérimentale, du lieu particulier dédié aux expérimentations sur les aérosols, des poudres industrielles choisies pour l'étude et de leur échantillonnage ainsi que d'un outil statistique d'analyse des données, élément clef pour l'interprétation des résultats.

Le **chapitre 4** regroupe les matériels, méthodes et les résultats relatifs au premier objectif du sujet. Ce point a été abordé au travers d'une méthodologie de caractérisation des poudres que nous expliquerons en préambule. Elle implique un exercice d'intercomparaison de méthodes de caractérisation de la taille des particules constituantes des poudres et de leur surface spécifique en volume. La comparaison des approches « mesure de la taille » et « mesure de la surface spécifique en volume » pour l'identification des nanopoudres sera discutée et aboutira à la proposition d'une méthodologie globale de caractérisation plus opérationnelle et accessible notamment pour les hygiénistes du travail qui ne sont pas nécessairement des spécialistes du domaine des matériaux.

Le **chapitre 5** regroupe les matériels, méthodes et les résultats relatifs au deuxième et au troisième objectifs du travail. Nous y décrirons tout d'abord les matériels et méthodes mis en œuvre pour caractériser notamment « l'affinité » des poudres avec l'eau. Ces résultats de

caractérisation intègrent l'interprétation de ceux relatifs à l'étude de l'influence de l'humidité des poudres sur les caractéristiques des aérosols. Ensuite, nous décrirons les caractéristiques des bancs d'essais des méthodes de dustiness vortex shaker et petit tambour rotatif (small rotating drum), la métrologie associée pour la caractérisation des aérosols ainsi que l'analyse des données. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus sur ce volet dustiness ainsi que les relations trouvées entre les propriétés physico-chimiques des poudres et les caractéristiques de leurs aérosols.

Une **conclusion générale** regroupera les principaux éléments mis en évidence dans le cadre de ce travail de recherche ainsi que leurs apports pour des applications futures en matière de prévention. Les perspectives envisagées suite à ce travail seront également expliquées.

CHAPITRE 1

Généralités sur les nanomatériaux et leur problématique en hygiène du travail

Pour introduire ce chapitre, nous rappelons tout d'abord la signification du préfixe « nano » que l'on retrouve dans de nombreux termes : nanomatériaux, nanoparticules, nanotechnologie, nanosciences etc...

Le préfixe « nano » fait référence à l'unité de mesure du nanomètre (nm) équivalent à un milliardième de mètre :

$$1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$$

L'échelle nanométrique désigne donc des objets invisibles à l'œil nu. Tout corps organique ou inorganique présent dans les organismes et l'environnement, et appartenant à cette échelle dimensionnelle peut être désigné avec le préfixe « nano ».

On distingue classiquement les nanomatériaux d'origine naturelle de ceux d'origine anthropogénique. Les nanomatériaux d'origine naturelle existent depuis toujours dans notre environnement, tels que les embruns, les virus, les poussières issues des feux de forêts et des éruptions volcaniques. Ceux d'origine anthropogénique se divisent en deux catégories :

- les nanomatériaux non intentionnellement produits, regroupent les nanoparticules issues des moteurs à combustion, des opérations de soudage des métaux, de fumage de denrées alimentaires etc...On parle aussi pour cette catégorie de Particules UltraFines (dénommées parfois PUF).
- les nanomatériaux intentionnellement produits, dits aussi manufacturés, regroupent toutes les structures nanométriques fabriquées par l'Homme à des fins d'utilisation dans des produits.

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous intéresserons seulement à la catégorie des nanomatériaux manufacturés dont les poudres constituent une forme fréquemment rencontrée sur les lieux de travail.

Ce premier chapitre a pour objectif d'introduire plus en détails le contexte du sujet de thèse.

Dans un premier temps, nous définirons les différentes catégories de nanomatériaux manufacturés.

Puis, nous consacrerons le second paragraphe à la présentation de la catégorie des poudres au travers de leur définition, les principaux procédés de synthèse dans l'industrie, leurs applications et la réglementation actuelle à leur égard en France.

Enfin, le troisième paragraphe sera dédié à la problématique de la manipulation des poudres dans les entreprises et les questions inhérentes à leur toxicité potentielle, les situations d'expositions professionnelles et les besoins actuels pour l'évaluation des risques.

1.1 Les différentes catégories de nanomatériaux

La figure 1 représente les différentes catégories de nanomatériaux manufacturés que l'on peut rencontrer aujourd'hui. Ces catégories que nous reportons sont basées sur les différentes définitions propres aux nanotechnologies selon la norme ISO/TS 80004-1 [1] et du travail de Hansen *et al* [2].

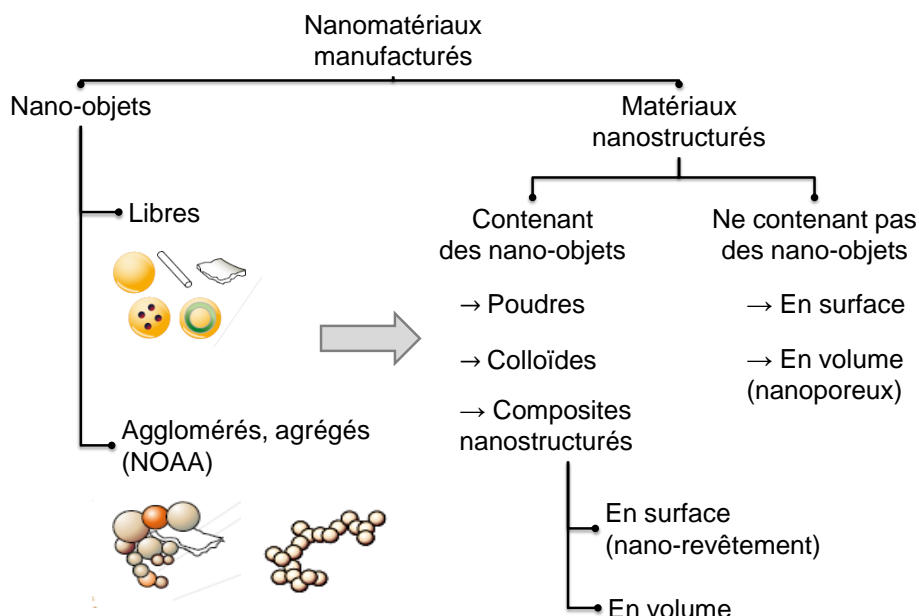


Figure 1 : Illustration des différentes catégories de nanomatériaux manufacturés (adapté de l'ISO TS 80004-1 [1] et de Hansen *et al* [2]).

On distingue deux familles de nanomatériaux manufacturés : les nano-objets et les matériaux nanostructurés :

- le nano-objet est une « *portion discrète de matériau dont une, deux ou les trois dimensions externes sont à l'échelle nanométrique* » [1].
- le matériau nanostructuré est un « *matériau ayant une nanostructure interne ou une nanostructure de surface* ». Par nanostructure, la norme entend une « *composition de parties constitutives liées entre elles, dans laquelle une ou plusieurs de ces parties est une région à l'échelle nanométrique* » [1].

Parmi les nano-objets, on retrouve des particules libres (sans autre entité environnante) de formes diverses (sphère, fibre, feuillet, forme aciculaire...), de structure pleine, poreuse ou cœur-coquille. On peut également classer dans cette catégorie les agglomérats et agrégats de ces nano-objets libres (NOAA) qui constituent déjà des matériaux nanostructurés prenant l'aspect de poudres (voir le paragraphe suivant), de colloïdes^a ou de composites en intégrant des matrices solides en surface ou dans un volume. Parmi les matériaux nanostructurés, on retrouve également une famille composée de matériaux dont

^a Le colloïde ou suspension colloïdale, est défini comme étant un liquide dans lequel des particules de moins de 1 µm sont dispersées et soumises à un mouvement aléatoire (mouvement Brownien) [3]. On ne peut pas les classer dans la catégorie des composites en volume car le colloïde est caractérisé par deux phases discontinues de la matière : liquide (le milieu) et solide (les particules).

les structures de surface ou en volume ont des dimensions nanométriques mais on n'y retrouve pas de nano-objets.

Notre sujet de thèse est focalisé sur la catégorie des matériaux nanostructurés de type poudre. Nous allons maintenant développer la présentation de cette catégorie.

1.2 Les nanomatériaux sous forme de poudres

1.2.1. La définition d'une poudre

Une poudre peut se définir comme une assemblée de particules distinctes, le tout ayant une consistance macroscopique et relativement sèche [3]. Le terme particule évoque tout morceau de matière individualisé (particule primaire ou dite encore constituante ou unitaire) ou non.

Au sein d'une poudre, les particules primaires peuvent se lier entre elles de façon rigide, on parle d'agrégats. Si cet assemblage local n'est pas rigide, on parle d'agglomérats. Agglomérats et agrégats sont donc des particules plus grossières que les objets qui les structurent. Au moins deux particules primaires composent un agglomérat ou un agrégat. Cette définition est schématisée sur la figure 2 et reprend celle proposée par Nichols *et al* [4].

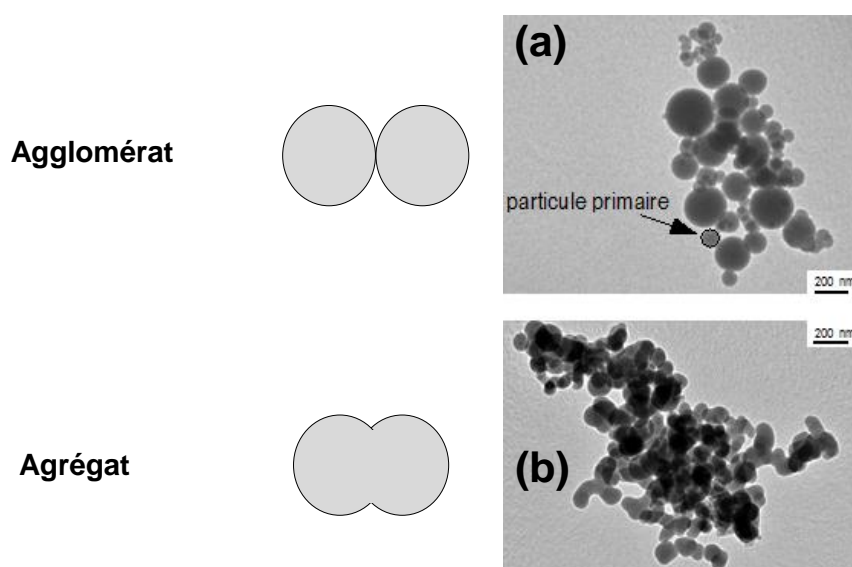


Figure 2 : Illustration de la définition des agglomérats et des agrégats - (a) agglomérat de fumée de silice, (b) agrégat de silice précipitée. Images de Microscopie Electronique en Transmission.

Dans une poudre, la dimension maximale des particules n'excède pas 1 mm en général. Si les particules ont des dimensions inférieures à 1 μm , on parle alors de poudre fine, de matériau divisé ou de forme pulvérulente [5]. Les poudres nanométriques sont des poudres fines d'après cette définition, les dimensions des objets (au moins une) étant souvent comprises entre 1 et 100 nm. En outre, depuis quelques années, le terme « nanopoudre » tend à se généraliser dans la littérature scientifique mais sans avoir pour autant une définition officielle.

Dans la suite du manuscrit, nous avons choisi de désigner indifféremment les termes « nanopoudre », « poudre nanométrique », « poudre nanostructurée », « nanomatériau(x) sous forme de poudre(s) », « nanomatériau(x) en poudre », l'ensemble de ces termes étant relatif à une poudre constituée de particules primaires dont les dimensions sont à l'échelle nanométrique.

De même, nous désignerons par le terme « particules constituantes » les particules (primaires ou non) observées sur des images de microscopie électronique. En effet, l'observation d'images ne peut garantir que les particules composant un agglomérat ou un agrégat soient bien des parties individualisées, sauf si la résolution des images est suffisamment bonne comme sur la figure 2 image a.

1.2.2. Les procédés de synthèse des nanomatériaux sous forme de poudres

La forme poudre est avantageuse pour les professionnels de l'industrie et de la recherche : méthodes de synthèse maîtrisées, variétés de compositions chimiques et granulométriques (gamme de tailles des particules constituantes de la poudre), facilité de stockage et de mise en œuvre (incorporation dans des matrices ou des moules pour le frittage, la fonderie, les poteries etc...). Les poudres peuvent être élaborées selon des procédés de types physiques ou chimiques et avec l'une des deux approches suivantes :

- **top-down** : une structure de dimension plus grande que le produit final subit des réductions de taille lors d'une succession d'étapes abrasives (découpage, broyage, frottement, attrition, etc...).
- **bottom-up** : des précurseurs atomiques ou moléculaires sont utilisés pour construire un édifice nanométrique au cours des étapes de synthèse.

Les deux approches convergent en termes de gamme de tailles des nanoparticules et de pureté des matériaux. L'approche « bottom-up » reste néanmoins plus riche concernant la chimie de poudre, la diversité des structures et le contrôle de la taille des particules. Ces procédés sont regroupés dans le tableau 1. Certains sont exclusivement repérés en industrie (le procédé céramique, réduction carbothermique), mais la plupart se rencontrent aussi à l'échelle du laboratoire. Dans le tableau 1, seuls les procédés permettant de produire des quantités de poudres supérieures à 1 kg à l'échelle industrielle ou du laboratoire, sont mentionnés.

Nous expliquons brièvement les principes de ces procédés ci-après :

- **broyage mécanique** : il consiste à réduire un matériau, déjà sous forme de poudre ou non, en une poudre composée de particules de dimensions inférieures au matériau de départ [6].
- **mécano-synthèse** : la mécano-synthèse ne doit pas être confondue avec le broyage mécanique. Bien que les installations du procédé soient similaires, la mécano-synthèse est associée à une réaction chimique. Des précurseurs sous forme de poudres sont broyés ensemble et la succession de différents mécanismes abrasifs ainsi que l'augmentation de la température dans le système réactionnel permettent de créer de nouveaux matériaux divisés [6, 7].
- **céramique** : deux solides sous forme de poudres sont mélangés en quantités stœchiométriques et finement broyés. Le mélange est pastillé pour ensuite être calciné sous air [8,9].
- **solvo-thermal** : ce procédé permet d'élaborer des matériaux cristallins de très haute pureté et très divisés dans un système fermé en présence de précurseurs dans un solvant soumis à des modifications de pression (entre 50 et 1000 bars), et pour lesquelles, les températures sont supérieures aux températures d'ébullition du solvant [8, 9].

Tableau 1 : Principaux procédés d'élaboration des poudres en industrie (INDUS) et laboratoire de recherche (RE).

Type	Procédé	Echelle de développement	Types de poudres obtenues <i>Dimensions des particules</i>
Physique <i>(top-down)</i>	Broyage Mécanique	INDUS/RE	Oxydes, métaux, carbonates, nitrates <i>Micrométriques/Nanométriques</i>
Chimie <i>(top-down)</i>	Mécano-synthèse	INDUS/RE	Oxydes, métaux, carbonates, nitrates <i>Nanométriques</i>
Chimie <i>(bottom-up)</i>	Chimie « dure »	Céramique	INDUS Oxydes, carbonates, nitrates <i>Micrométriques</i>
		Solvo-thermal	INDUS/RE Oxydes <i>Micrométriques/Nanométriques</i>
		Combustion	INDUS/RE Oxydes, carbonates, nitrates <i>Micrométriques/Nanométriques</i>
		Réduction carbothermique	INDUS Carbures, nitrides, borures <i>Micrométriques</i>
	Chimie « douce »	Sol-gel	INDUS/RE
Précipitation		INDUS/RE	

- **la combustion** : les réactifs (matériaux divisés) sont mélangés et compactés ensemble dans un creuset, un apport brusque d'énergie extérieure au système porte l'ensemble à très haute température. Ce procédé est développé à l'échelle industrielle et en laboratoire pour des réactions exothermiques seulement, ce qui limite les variétés des produits disponibles [8, 9].
- **la réduction carbothermique** : ce procédé industriel est très développé pour la synthèse de produits carburés, nitrurés ou les borures. Il s'agit d'un processus électrochimique. Le plus rencontré est le procédé Acheson qui utilise une résistance en graphite portée entre 1700°C et 2500°C pour réduire l'élément métallique d'un oxyde présent dans un minerai (e.g Si dans du sable SiO₂) [8, 9].
- **sol-gel** : cette méthode est aujourd'hui bien maîtrisée en laboratoire et à l'échelle industrielle, notamment avec les silices et les matériaux bio-sourcés à base de carbone. Elle repose sur l'élaboration de poudres ou de films à partir de

précurseurs en solution qui vont conduire à la formation d'un gel qui sera ensuite séché. Il s'agit d'un procédé de chimie des solutions dans lequel, solvant, type de précurseurs, température, pH de la solution et concentration sont des facteurs à contrôler très précisément pour obtenir les produits souhaités [9,10].

- **la précipitation** : ce type de synthèse est très présent en laboratoire de recherche pour élaborer des oxydes à partir de sels de métaux de transition (fer, manganèse, titane, zinc, nickel) [11, 12]. Il tend à être porté à l'échelle industrielle aujourd'hui.

Le tableau 1 met en évidence que les procédés chimiques prédominent pour l'élaboration de poudres. Le sol-gel et la précipitation sont des méthodes dites de « chimie douce », les températures de réactions étant situées entre l'ambiante et 200°C en général. Les autres méthodes chimiques sont dites de « chimie dure ». Il est possible de rencontrer à l'échelle industrielle une combinaison de ces procédés. Par exemple, les procédés d'extraction d'un composé présent dans un minerai mettent en œuvre des techniques de précipitation (lixiviation) et de broyage [8, 9].

Les poudres nanométriques élaborées selon ces différentes approches connaissent un essor considérable dans de nombreux secteurs professionnels. Elles sont utilisées dans une multitude de produits du fait de l'apparition de nouvelles propriétés à l'échelle nanométrique.

1.2.3. Propriétés des nanoparticules et panorama des applications des poudres

1.2.3.1. Propriétés des nanoparticules

Lorsque les particules ont des dimensions nanométriques, leurs propriétés physiques et chimiques sont différentes de celles qu'elles possèdent à des échelles supérieures. Les propriétés **mécaniques**, **optiques**, **électriques** et la **réactivité chimique** sont le plus souvent répertoriées [13-16]. Les nanoparticules peuvent améliorer en effet :

- la résistance à l'abrasion, l'élasticité, l'adhérence, le renforcement ou l'allègement de structures, la dureté etc... (propriétés mécaniques).
- la résistance aux UV, la transparence ou l'opacité, les effets de coloration etc... (propriétés optiques).
- la conductivité électrique, le rendement d'éclairage (propriétés électriques)
- les propriétés antibactériennes, anticorrosives, de catalyse, de coloration, autonettoyantes etc... (réactivité chimique).

Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées par ces modifications : les métaux, les céramiques, les polymères et les composites. Du fait de ces nouvelles propriétés souvent inédites, les nanoparticules recèlent des potentialités très diverses et leurs utilisations ouvrent de multiples perspectives. Elles permettent ainsi des innovations incrémentales et de rupture dans de nombreux secteurs d'activité comme il sera vu dans le paragraphe suivant.

1.2.3.2. Les applications actuelles des poudres dans la société

Les nanopoudres sont mises en œuvre depuis de nombreuses années dans une myriade de secteurs industriels (agroalimentaire, pharmacie, cosmétiques...) [17]. L'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) a publié en 2014 un document aidant au repérage des secteurs d'activité concernés par l'utilisation de nanomatériaux en poudres et les applications dans lesquelles on peut les rencontrer [18]. Ces différents secteurs sont reportés dans le tableau 2 et permettent d'identifier les propriétés à l'origine des utilisations des poudres nanométriques dans les produits. Par utilisation, on entend incorporation des poudres dans des matrices ou dépôt sur des surfaces. On peut dénombrer aujourd'hui près de 1500 produits contenant des poudres dans des matrices pour les secteurs de l'emballage, des textiles et des plastiques [19-21]. Les secteurs de la santé et de l'énergie recherchent plutôt des poudres à utiliser « telles quelles » (médicaments, catalyseurs etc...) et représentent près de la moitié des utilisateurs de nanoparticules [19, 20]. Les textiles et papiers, peintures et vernis, les cosmétiques peuvent utiliser plus d'une dizaine de poudres différentes dans un même produit. Quant au secteur de l'agroalimentaire, il utilise les nanoparticules pour l'ensemble des propriétés développées (propriétés mécaniques pour les textures, propriétés chimiques pour les actions de coloration, antimoisissures etc...) mais travaille sur un nombre restreint de poudres (silice, dioxyde de titane, oxyde de zinc) [21]. C'est le secteur présentant la plus grande consommation de poudres à l'échelle nationale et certainement mondiale.

Tableau 2 : Exemples d'applications des nanopoudres parmi les principaux secteurs d'activité d'après INRS [18].




Secteur	Applications	Propriétés	Fonctionnalités	
 Agroalimentaire	Denrées alimentaires	Aliments pour animaux	Mécanique, chimique	Anti-agglomérant, absorbeur d'humidité
		Confiseries, pâtisseries etc...		Anti-agglomérant, colorant
	Emballages, ustensiles	Boissons (vins, jus de fruits etc...)	Chimique	Agent de clarification
		Electroménager		Antibactérien
		Conditionnement	Mécanique, optique	Résistance, anti-UV
 Bâtiment	Bétons	Mécanique	Légèreté, durabilité	
	Revêtements	Chimique, optique	Résistance aux rayures, autonettoyant, résistance aux solvants, anti-UV	
	Verres			
 Cosmétiques	Produits de soins (déodorants, crèmes etc...)	Chimique, optique	Colorant, matité absorbeur UV	
	Equipement de soins (maquillage, etc...)		Colorant, antibactérien, absorbeur UV	

Tableau 2 (suite).

Secteur	Applications	Propriétés	Fonctionnalités	
 Environnement Energie	Environnement	Membrane organique filtration, pot catalytique	Chimique	Dépollution, catalyseur de combustion
	Energie	Eclairage, batterie, pale éolienne	Mécanique, électrique	Rendement, résistance mécanique
 Peintures & vernis		Peintures intérieures et extérieures	Chimique, optique, mécanique	Résistance à la corrosion, colorant, anti-UV, résistance aux rayures
		Vernis	Chimique, mécanique	Matité, coloration, résistance aux rayures
 Pharmaceutiques & santé		Imagerie	Optique, mécanique chimique	Luminescence, marquage, biocompatibilité
		Pharmacie		Vectorisation, encapsulation
		Dispositifs médicaux		Antibactérien, biocompatibilité
 Plasturgie & caoutchouc		Plastiques d'emballages	Mécanique, chimique	Légèreté, résistance aux solvants, antibactérien
		Caoutchouc	Mécanique	Dureté, résistance à la déchirure, anti-adhérent, élasticité
 Textiles & papiers		Textiles d'habillement	Mécanique, chimique	Elasticité, antibactérien, anti-odeur, antimoisissures
		Papeterie & cartons	Mécanique, chimique, optique	Résistance à la traction, déchirure, coloration, blancheur, brillance

D'après l'étude de Roco en 2011 [22], les nanomatériaux intégreraient largement la société à l'horizon 2021. L'INRS a proposé d'aller plus loin sur la réflexion concernant les perspectives d'utilisation des nanomatériaux manufacturés (dont les nanopoudres), et a ainsi réalisé un exercice de prospective afin d'imaginer les conséquences de leurs utilisations en matière de santé-sécurité au travail à l'horizon 2030 [23]. Basée sur la méthode des scénarii, cette prospective a fait ressortir quatre situations potentielles dans les années à venir :

- **scénario 1** : un déploiement massif des nanomatériaux dans tous secteurs d'activité confondu grâce notamment à un engagement fort de l'Etat et des entreprises. Dans ce scénario, les études de toxicité et d'écotoxicité ont démontré l'innocuité des produits tout au long de leur cycle de vie (de la conception jusqu'au recyclage), et les risques pour la santé et l'environnement sont maîtrisés.

- **scénario 2** : un rejet éclairé des nanomatériaux avec un développement localisé dans quelques filières stratégiques. Dans ce scénario, le contexte politique et économique est difficile et seules les applications de niches poursuivent leur développement.
- **scénario 3** : une mainmise industrielle avec un développement dans les secteurs porteurs tels que ceux de la pharmacie et de l'agroalimentaire.
- **scénario 4** : une volonté régionale soutenue avec un développement en fonction des compétences locales.

A ce jour, il est difficile de savoir lequel de ces scénarii s'avérerait le plus probable. On notera toutefois une importante augmentation en quelques années des recherches relatives à la toxicité, comme soulevé par la revue d'Oberdörster *et al* [24] avec près de 200 publications par an en 2006 sur ce sujet pour à peine une trentaine en 2000. Kahru et Dubourguier [25] répertorient près de 7500 publications en 2009 sur les dangers et les risques liés à l'exposition aux nanoparticules pour la santé et l'environnement.

Le nombre d'études publiées portant sur la toxicité et l'écotoxicité croît continuellement depuis. On peut donc imaginer que le scénario 1 serait le plus réaliste à l'horizon 2030. En contrepartie, la réglementation sera toujours plus spécifique et précise quant aux nanoparticules présentes dans les produits de consommation.

1.2.4. La déclaration obligatoire des nanomatériaux en circulation sur le territoire français : « R-Nano »

Le Grenelle de l'Environnement qui s'est déroulé en 2007 en France a mis en évidence plusieurs questions majeures liées aux nanomatériaux dont celles des risques sur la santé et l'environnement. C'est ainsi que s'est déroulé un débat public national fin 2009/début 2010 sur ce sujet et que la loi dite du « Grenelle II » (n° 2010-788 du 12 juillet 2010) a été élaborée. Elle vise à créer une obligation pour les fabricants, distributeurs et importateurs de nanomatériaux de déclarer aux autorités les substances utilisées, leurs quantités et leurs usages afin d'avoir une meilleure vision des nanomatériaux en circulation sur le territoire, d'assurer leur traçabilité et de rassembler les connaissances sur ces substances en vue de l'évaluation des risques et de l'information du public.

Cette loi a ainsi introduit dans le Code de l'environnement les articles L. 523-1 et L. 523-2 qui prévoient que les substances à l'état nanoparticulaire fassent l'objet d'une déclaration annuelle, et que les entités concernées transmettent, sur demande, des informations complémentaires relatives aux dangers et aux expositions auxquelles ces substances sont susceptibles de conduire.

C'est ainsi que depuis 2012, les producteurs, importateurs et distributeurs de nanomatériaux sur le sol français doivent déclarer leurs produits auprès du ministère de la transition écologique et solidaire au travers d'une application en ligne « r-nano »^b, dès lors qu'ils en produisent, importent ou distribuent une quantité supérieure à 100 g/an et par substance. Les données de déclaration sont gérées et analysées par l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES).^c

La définition retenue par la loi pour les substances à l'état nanoparticulaire repose sur celle de la Commission Européenne (nous détaillerons et discuterons cette définition dans le chapitre 2). La loi entend par substance à l'état nanoparticulaire, une substance fabriquée

^b www.r-nano.fr

^c Le Danemark et la Belgique ont également mis en place un équivalent de la déclaration française des nanomatériaux. Très récemment, la Suède s'est engagée à proposer une démarche similaire en intégrant la déclaration des nanomatériaux avec celle des produits chimiques classiques.

intentionnellement à l'échelle nanométrique contenant des particules non liées ou sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont une proportion minimale des particules, dans la distribution des tailles en nombre, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 et 100 nm.

Dans l'application r-nano, les déclarants renseignent près d'une vingtaine d'items dont trois sont rendus publics chaque année depuis 2013 au travers d'un rapport (les rapports « R-Nano ») :

- le nom chimique de la substance.
- les usages.
- les quantités produites.

Soulignons que dans les rapports R-Nano, l'état des substances déclarées n'est pas mentionné. Cependant, on peut supposer que les nanomatériaux répondant à un état nanoparticulaire sont des poudres ou des colloïdes. Bien que ces rapports ne révèlent pas l'ensemble des données renseignées, ils permettent d'avoir une vue d'ensemble du tissu industriel français relatif aux nanoparticules.

Le tableau 3 compare sur les trois dernières années de déclaration (2015 [26], 2016 [27] et 2017 [28]), quatre éléments d'analyse issus des rapports R-Nano : le nombre de déclarations, les quantités déclarées, le classement des substances les plus déclarées et la répartition des tonnages.

Tableau 3 : Comparaison des quatre items principaux des rapports R-Nano sur les années 2015 [26], 2016 [27] et 2017 [28].

Année	Nombre de déclarations	Quantité totale déclarée (t)	Les 5 premières substances déclarées (> 100 000 t)	Répartition des tonnages
2015	14 583	415 774	1. Noir de carbone	9.4% >100 t
				100 t < 83.7% > 1kg
2016	14 016	475 766	2. Silice	6.9% < 1kg
			3. Carbonate de calcium	3.6% >100 t
			4. Dioxyde de titane	100 t < 90% > 1kg
2017	10 308	424 323	5. Boehmite (alumine)	6.4% < 1kg
				7.5% >100 t
				100 t < 78.9% > 1kg
				13.6% < 1kg

On constate que le nombre de déclarants diminuent sur trois années mais que la quantité totale déclarée est plutôt stable (entre 415 000 et 475 000 tonnes). Le classement des substances les plus déclarées ne change pas quant à lui. Le noir de carbone, la silice, le

carbonate de calcium, le dioxyde de titane et la Boehmite (alumine) sont tous des matériaux que l'on peut supposer sous forme de poudres en lien avec les propos précédents.

On constate également sur ces trois années que les plus gros tonnages représentent moins de 10% du total des quantités déclarées tandis que la majorité est comprise entre 100 tonnes et 1 kg. De même, dans le dernier rapport (2017), moins de 2% des déclarants sont identifiés comme fabricants de nanomatériaux tandis que 93% sont repérés comme distributeurs. L'industrie chimique représente plus de la moitié des déclarants en 2017 (55%).

La comparaison de ces éléments d'analyse nous amène à conclure qu'il circule donc sur le territoire français, près de 500 000 tonnes de nanopoudres et que la majorité d'entre elles représente une quantité plutôt intermédiaire (tonnages situés entre 1 kg et 100 tonnes). Au regard de ces chiffres, on peut supposer qu'un nombre important de salariés manipulent quotidiennement ces substances et peuvent donc être exposés tout au long du cycle de vie des poudres et des applications qu'elles intègrent.

1.3 La problématique des nanomatériaux en hygiène du travail

1.3.1. Toxicité des nanoparticules et effets sur la santé chez l'Homme

Comme toute substance chimique, les nanomatériaux sous forme de poudre représentent un danger potentiel pour la santé et la sécurité des travailleurs.

Les risques toxicologiques des nanomatériaux sont liés aux trois voies d'exposition potentielle : **l'inhalation, l'ingestion et le contact cutané.**

L'appareil respiratoire constitue la voie majeure de pénétration des nanoparticules dans l'organisme humain. Leur pénétration est d'autant plus importante que l'individu pratique une activité physique ou présente des fonctions pulmonaires altérées. Les nanoparticules, une fois inhalées, peuvent soit être exhalées, soit se déposer dans les différentes régions de l'arbre respiratoire (figure 3).

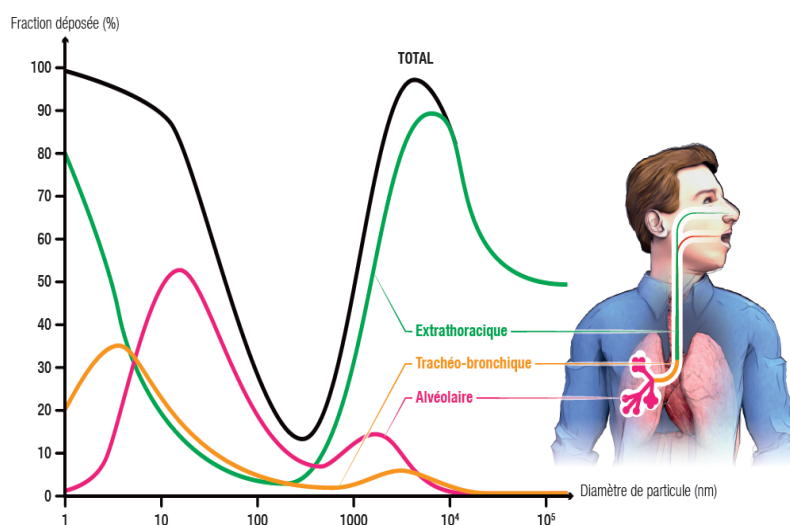


Figure 3 : Fraction déposée des particules dans les voies respiratoires en fonction du diamètre d'après le modèle de la CIPR (1994) [29] [Copyright INRS - Illustration Jean-André Deledda / 3zigs pour l'INRS].

La toxicité des nanoparticules inhalées dépend en partie de leur dépôt dans l'arbre respiratoire (région, quantité) mais également de la capacité de ce dernier à les éliminer partiellement ou totalement.

En effet, compte tenu de leur taille, les nanoparticules inhalées seraient capables de franchir les barrières biologiques (nasale, bronchique, alvéolaire, intestinale et placentaire) et de migrer vers différents sites de l'organisme (translocation) via le sang et la lymphe. Elles peuvent alors atteindre divers organes, en particulier les plus irrigués comme le foie, le cœur ou la rate. Elles peuvent également traverser la muqueuse nasale et être transportées via les nerfs olfactifs et crâniens jusqu'au cerveau (figure 4). Un corpus de connaissances démontre clairement que les nanoparticules sont à l'origine d'effets inflammatoires (stress oxydant, lyse de cellules) plus importants que leurs équivalentes micros et macroscopiques [30-33].

De même, le National Institute for Occupational Health and Safety (NIOSH) [34], équivalent étatsunien de l'INRS, ainsi que les travaux de Schmid et Stoeger [35] ont soulevé l'importance de considérer la métrique de la surface des particules dans les travaux de toxicologie car elle s'avère plus pertinente pour établir des relations doses-effets que la métrique de référence basée sur la masse. Nous reviendrons sur la pertinence de la métrique surface dans les chapitres 2 et 5 notamment.

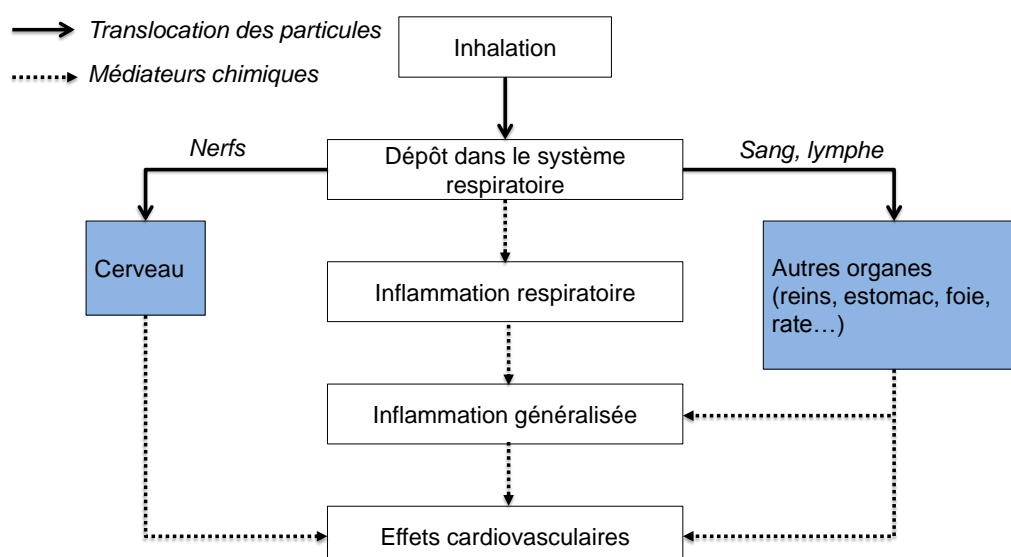


Figure 4 : Devenir et effets potentiels sur l'organisme des nanoparticules inhalées.

Nous retiendrons que les principaux facteurs déterminant les effets toxiques des nanoparticules sur l'organisme sont les suivants :

- facteurs liés à **l'exposition** : voie de pénétration dans l'organisme (inhalation, ingestion, contact cutané), durée et fréquence d'exposition.
- facteurs liés à **l'organisme** : pratique d'activité physique, susceptibilité individuelle.
- facteurs liés aux **nanoparticules** : composition chimique, espèces adsorbées à la surface, taille, forme, surface spécifique, réactivité de surface, cristallinité, porosité, charge électrique, solubilité ou encore le degré d'agglomération.

Concernant les effets sur la santé chez l'Homme, les connaissances demeurent encore parcellaires à ce jour. Malgré les nombreux travaux de recherche, la plupart des données de toxicologie proviennent d'études réalisées sur cellules, chez l'animal ou par des simulations [36]. Par ailleurs, les études réalisées chez l'animal l'ont été principalement via des voies d'expositions peu représentatives. Les effets observés sont difficilement transposables à l'Homme. Des initiatives récentes ont été prises notamment en France pour la surveillance

de la santé des travailleurs manipulant des nanomatériaux [37]. Ce dispositif dénommé EpiNano consiste à établir et suivre de manière prospective une cohorte de travailleurs potentiellement exposés à quatre familles de nanomatériaux manufacturés : noir de carbone, silice, dioxyde de titane et nanotubes de carbone. Les résultats de cette étude devrait apporter à long terme un éclairage quant aux éventuels effets sur la santé, mais les résultats doivent encore être analysés à ce jour. En attendant, les travaux de toxicologie se poursuivent avec un effort particulier sur la représentativité de ces études pour que les effets observés soient transposables à l'Homme.

Aujourd'hui, en l'absence de données claires sur les effets sur la santé chez l'Homme suite à une exposition aux nanoparticules dans le cadre du travail, il est essentiel de caractériser les nanomatériaux et leurs aérosols émis afin de proposer des mesures de prévention adaptées. De plus, la toxicité des nanoparticules étant liée en partie au matériau lui-même, cela suppose qu'il faudrait pour chaque substance, des données avérées sur les effets toxiques. Au regard de la diversité des nanoparticules, ce travail à mener reste considérable.

1.3.2. Les situations d'expositions professionnelles

Tout au long du cycle de vie des nanomatériaux manufacturés, et en particulier celui des poudres (figure 5), des aérosols de nanoparticules peuvent être générés de manière intentionnelle ou non. Les aérosols de nanopoudres désignent des nanoparticules, leurs agrégats ou agglomérats en suspension dans l'air qui présentent une vitesse de chute négligeable. Dans la suite du propos, nous ne faisons pas cas des nanoparticules non intentionnellement produites de type fumées de soudage, moteurs diesel etc... bien que les salariés puissent être également exposés à ces aérosols.

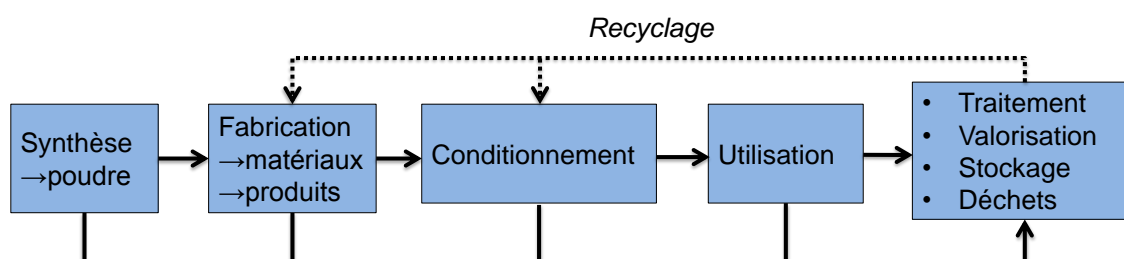


Figure 5 : Cycle de vie des nanomatériaux (en poudre) d'après Kuijpers *et al* [39].

Sur la base de ce cycle de vie, Schneider *et al* [38] ont proposé de distinguer quatre différents domaines sources d'émissions potentielles d'aérosols de poudres (« source domain »). Ces différentes sources d'émissions d'aérosols regroupent diverses tâches effectuées par des salariés au cours de leur travail impliquant la manipulation de poudres. Elles sont répertoriées dans le tableau 4 d'après la revue de Kuijpers *et al* [39].

On constate que tout le cycle de vie est concerné par l'émission potentielle d'aérosols. Notons cependant que la fuite de réacteur est une situation considérée comme accidentelle, et que tout accident au cours des tâches de transfert et de nettoyage peut mener à la génération d'aérosols. Le troisième domaine source se divise en deux sous-catégories car au niveau de la fabrication et du conditionnement, deux formes de nanoparticules sont distinguées : les poudres et les suspensions colloïdales. Le spraying à base de colloïdes est notamment utilisé pour les opérations de revêtement de surfaces. A l'instar des aérosols de poudres, des aérosols de colloïdes sont potentiellement émis au cours de ces actions. La désignation des activités du quatrième domaine source est très générale en raison de la difficulté de repérage des tâches potentiellement exposantes, ces dernières étant très diversifiées.

La connaissance de ces opérations est essentielle dans les outils d'aide à l'évaluation des risques comme il sera vu dans le prochain paragraphe. Il est donc important de bien les classifier.

Tableau 4 : Exemples de classifications de situations d'expositions professionnelles dans les différents « source domain » (SD d'après Kuijpers *et al* [39]).

Source Domain (SD)	Phase du cycle de vie des poudres	Exemples de situations exposantes
SD1	Synthèse	<ul style="list-style-type: none"> • Fuite de réacteurs • Pesée de précurseurs sous forme de poudre • Chargement de réacteurs
SD2	Fabrication	<ul style="list-style-type: none"> • Transfert de poudres • Nettoyage de réacteurs
SD3	Fabrication Conditionnement	<ul style="list-style-type: none"> • Brassage/tamisage de poudres • Mélange de poudres • Ouverture de sacs • Ensachage
		<ul style="list-style-type: none"> • Fabrication de spray (pesée de poudres) • Spraying
SD4	Utilisation Traitement, valorisation	Activités abrasives avec relargage de nanoparticules présentes dans une matrice

S'agissant de la population de travailleurs concernés par une exposition potentielle aux aérosols de poudres (ou de colloïdes), les données restent à ce jour peu nombreuses. On peut toutefois retrouver quelques travaux sur ce point [40-46].

Pour tous les domaines sources, la population de salariés exposés à l'inhalation de nanoparticules représente par exemple 3000 travailleurs environ pour les Pays-Bas d'après la revue de Bekker *et al* [40]. Brouwer [41] a répertorié par ailleurs que la majorité des nanoparticules rencontrées sur les lieux de travail de type usine à l'échelle internationale sont les noirs de carbone, les silices, les dioxydes de titane et les alumines. Remarquons que dans cet article datant de 2011, les substances repérées sont exactement celles que nous avons déjà mentionnées dans le paragraphe 1.2.4 de ce chapitre au sujet de la déclaration obligatoire des nanomatériaux en France, qui elle, date de 2012. Ceci suggère qu'un très grand nombre de salariés à travers le monde sont potentiellement exposés à l'inhalation d'aérosols de nanoparticules. Les laboratoires de recherche sont tout autant concernés par les situations d'expositions au niveau notamment de la synthèse de poudres et la fabrication de nanomatériaux (domaines sources SD1 et SD2). Les opérations de pesée ou de nettoyage de réacteurs sont particulièrement recensées. La diversité des poudres est également soulevée (nanotubes de carbone, oxydes métalliques complexes contenant des terres rares, polymères, fullerènes...). Debia *et al* [42] n'indiquent pas de chiffres dans leur revue sur les situations d'expositions mais mentionnent que près de 60% des études se déroulent dans des petites structures. Concernant les autres travaux [43-45], tous montrent une grande diversité de scénarii, d'expositions tout au long du cycle de vie des nanoparticules.

Enfin, dans le cas de la France, la seule étude disponible à ce jour ayant recensé les salariés potentiellement exposés aux nanoparticules pour cinq secteurs d'activité montre qu'entre 2000 et 4000 individus seraient concernés [46].

Au regard de ces différentes études, le nombre de travailleurs potentiellement exposés aux nanopoudres est important mais malgré tout difficile à évaluer précisément. L'évaluation des risques est donc essentielle pour proposer des dispositifs de prévention.

1.3.3. Evaluation des risques liés aux nanomatériaux sur les lieux de travail au travers de l'approche qualitative de *control banding*

De manière générale, le risque est défini comme la combinaison d'un danger et d'une exposition.

Une évaluation quantitative des risques à un poste de travail suppose une connaissance avérée du danger, et des moyens disponibles pour quantifier l'exposition. Or, les données de toxicologie pour les nanomatériaux demeurent fragmentaires et les stratégies et outils de mesure à mettre en place pour la quantification des expositions professionnelles ne sont pas encore stabilisés. En outre, réaliser des campagnes de mesures des expositions en entreprise est chronophage, nécessite des ressources humaines importantes et une certaine expertise en métrologie et caractérisation.

Il n'est donc généralement pas possible de réaliser une évaluation des risques quantitative dans les laboratoires et les entreprises où les salariés manipulent des nanomatériaux.

Cependant, ce verrou peut être levé en utilisant des méthodes d'évaluation des risques qualitatives comme alternative.

Parmi ces méthodes, l'approche basée sur une classification par « bandes de danger » et « bandes d'exposition » (ou *control banding*) peut être utilisée. Ce principe est illustré sur la figure 6.

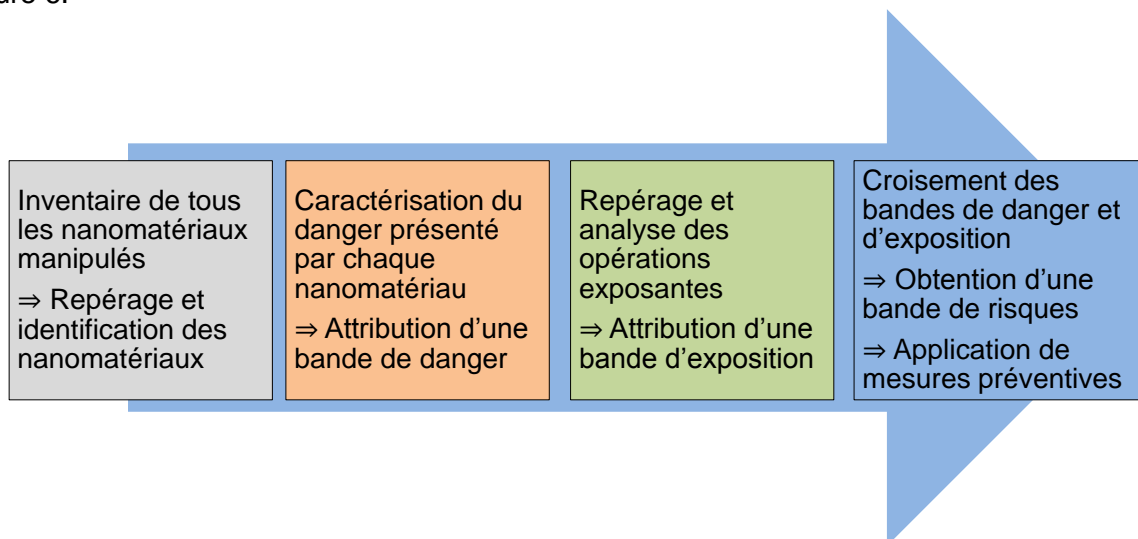


Figure 6 : Principe de l'approche d'évaluation des risques dite de control banding d'après INRS [47].

La première étape consiste à recueillir toutes les données concernant les nanomatériaux manipulés et notamment leur repérage. Ces connaissances mènent à l'attribution d'un score à la bande de danger. Ensuite, l'analyse des opérations potentiellement exposantes permet d'attribuer un score à la bande d'exposition définie, par exemple, par l'état physique du nanomatériau (solide, liquide, poudre...), les quantités manipulées ou bien encore le domaine source selon la tâche effectuée. Le croisement des bandes permet au final d'obtenir un score du risque et d'envisager par la suite des mesures préventives

(changement de la ventilation des locaux, port d'équipement de protection individuelle renforcé...) [48].

A ce jour, le repérage des nanomatériaux intégrant la bande de danger est une étape difficile. En outre, les définitions réglementaires à l'égard des nanomatériaux ne sont pas harmonisées et les recommandations pratiques pour caractériser les poudres (méthodes, protocoles, analyses des données) sont imprécises et ne sont pas nécessairement accessibles aux hygiénistes du travail. En effet, ces derniers n'ont pas toujours un cursus spécialisé dans le domaine des matériaux et de la caractérisation, contrariant dès lors cette étape de repérage.

Concernant la bande d'exposition, le repérage, l'analyse et l'estimation de l'exposition des travailleurs à l'inhalation d'un aérosol de poudre sont difficiles à réaliser sur le terrain même.

Parmi les outils de control banding répertoriés dans la revue de Dunn *et al* [49], on distingue deux grandes catégories :

- les outils fonctionnant sur un **arbre décisionnel**.
- les outils attribuant un **score du risque** en croisant les bandes de danger et d'exposition.

Les outils fonctionnant sur un arbre décisionnel sont quasi exclusivement focalisés sur la bande de danger. Ils requièrent notamment la connaissance des caractéristiques très précises en lien avec la toxicité de la substance. Un bilan global du risque est obtenu au travers de l'intégration des données dans des algorithmes.

Dans les outils basés sur les scores du risque, les caractéristiques en lien avec la mise en suspension de particules sont renseignées : l'aspect de la substance (poudre, matériau massif), la **dustiness** (pulvéulence) ou encore, les paramètres pouvant influencer la mise en suspension comme l'**humidité** ou la ventilation des locaux. En outre, la littérature soulève la pertinence de l'approche basée sur l'attribution d'un score du risque car elle intègre davantage la bande d'exposition [50, 51].

A titre d'exemple, l'outil de control banding Stoffenmanager Nano [52] est très intéressant. Le score du risque proposé par le Stoffenmanager Nano se calcule d'après l'équation (1) :

$$B = C \times E \quad (1)$$

Où :

- le facteur B est le score du risque en unité arbitraire allant de 1 à 4, avec 1, un risque prioritaire à traiter, et 4, un risque non prioritaire.
- le facteur C regroupe les conditions environnementales (ventilation, concentration en particules en champ proche/lointain du travailleur, la durée de l'activité exposante, sa fréquence etc...), ainsi que la bande de danger (aspect de la substance, caractère nanométrique).
- le facteur E est appelé facteur d'émission et multiplie la pulvéulence de la substance (poudre) par la fraction massique émise et par un coefficient multiplicateur lié à la teneur en eau du matériau.

La description du caractère humide de la poudre proposée dans le Stoffenmanager Nano se base sur trois catégories regroupées dans le tableau 5 pour lesquelles, les valeurs du multiplicateur dans le terme E sont indiquées.

Le Stoffenmanager Nano considère donc que plus une poudre est humide, moins elle sera pulvéulente; la valeur de multiplicateur E diminuant lorsque l'humidité augmente. Mentionnons cependant que la catégorisation des humidités et des valeurs des multiplicateurs ne repose pas sur des travaux bien précis. Pourtant, on constate que deux

ordres de grandeur sont couverts par le multiplicateur lié à l'humidité des poudres, ce qui peut donc avoir une conséquence notable sur les résultats du score du risque.

Tableau 5 : Classification des poudres en fonction de leurs humidités et le facteur multiplicateur E associé d'après l'outil du Stoffenmanager Nano [52].

Catégorie de poudres	Teneur en eau (%)	Multiplicateur
Poudre sèche	< 5	1
Poudre intermédiaire	5 – 10	0.1
Poudre humide	> 10	0.01

Ces outils tendent à se développer de plus en plus et sont particulièrement intéressants pour les hygiénistes du travail. En effet, ils peuvent offrir une mise en place relativement rapide de mesures préventives connaissant les données intégrant les bandes de danger et d'exposition.

Face à l'ampleur de la manipulation des nanopoudres dans les entreprises et les laboratoires, et la diversité des situations d'expositions professionnelles, l'amélioration du repérage des nanomatériaux et le développement des méthodes de dustiness pour l'évaluation qualitative des risques sont donc d'une grande importance.

Par amélioration du repérage, nous entendons proposer une démarche opérationnelle de caractérisation de poudres qui offre à la fois une rapidité de mise en œuvre et des résultats fiables quant à la classification dans la catégorie des nanomatériaux. Elle doit requérir des outils accessibles, notamment aux non-spécialistes des matériaux (objectif 1 de la thèse).

Sur le volet dustiness, le développement des méthodes en laboratoire entend étudier l'influence des paramètres sur la mise en suspension, mais également des relations entre les caractéristiques des poudres et leurs aérosols (objectifs 2 et 3 de la thèse) afin de mieux prendre en compte ces éléments dans les outils de control banding et améliorer, dans une certaine mesure les conditions de travail du personnel dès la conception même des nanomatériaux (approche « safe-by-design »).

Résumé du chapitre 1

Dans ce chapitre, le contexte du sujet de thèse a été détaillé au travers :

- de la présentation des différentes catégories de nanomatériaux.
- de la présentation de la catégorie des poudres via leur définition, leurs méthodes de synthèse dans l'industrie et les laboratoires de recherche, ainsi qu'un panorama des secteurs d'application et la réglementation française à leur égard.
- de la présentation de la problématique des nanopoudres en hygiène du travail.

Les poudres constituent une catégorie de nanomatériaux massivement produits en France et dans le monde avec des procédés physiques et chimiques maîtrisés. Huit secteurs d'activité sont repérés comme grands utilisateurs de nanopoudres pour améliorer la performance de produits ou en concevoir de nouveaux grâce aux propriétés mécaniques, optiques, électriques et encore chimiques des particules développées à l'échelle nanométrique. La prospective à l'horizon 2030, d'utilisation des poudres nanométriques est assez difficile à envisager, mais une politique d'approche responsable quant à la fabrication et l'utilisation des nanopoudres au travers d'études massives de toxicologie et d'écotoxicologie semble être le scénario le plus probable menant à une poursuite de leur déploiement massif. Dans le cas de la France, la déclaration obligatoire annuelle de production, d'importation et de distribution de nanomatériaux, mise en place en 2012 montre que sur plusieurs années d'exercice, les poudres représentent près de 500 000 tonnes de substances en circulation, ce qui confirme l'ampleur de la présence de ces nanomatériaux dans les milieux professionnels.

La problématique des poudres en hygiène du travail est donc d'une grande importance. Les nanomatériaux en poudre peuvent être mis en suspension, et les salariés amenés à inhaler les nanoparticules. Bien que les effets sur la santé chez l'Homme ne soient pas encore clairement démontrés, les études de toxicologie sur le modèle cellulaire et animal ont montré des effets néfastes sur les organismes. Le nombre de travailleurs potentiellement exposés à l'inhalation est difficilement chiffrable en raison notamment de la multitude de scénarii d'exposition possibles tout au long du cycle de vie des poudres. L'évaluation qualitative des risques est une approche pertinente pour la mise en place de mesures préventives mais elle nécessite d'être améliorée au niveau du repérage des nanomatériaux et de l'estimation du niveau d'exposition au travers de la mesure de la pulvéulence de poudres (dustiness).

La proposition d'une démarche opérationnelle de caractérisation de nanopoudres offrant à la fois une rapidité de mise en œuvre et des résultats fiables, tout en requérant des outils accessibles notamment aux non-spécialistes des matériaux, ainsi que le développement des méthodes de dustiness en laboratoire devraient apporter des solutions.

CHAPITRE 2

Etat de l'art sur la caractérisation des poudres et de leurs aérosols émis

Ce chapitre est une revue de la littérature sur la caractérisation des poudres et de leurs aérosols émis.

Le premier paragraphe fera un bilan du contexte réglementaire au sujet de la définition des nanomatériaux et des méthodes mises en œuvre pour répondre à l'exigence du repérage. Nous y détaillerons notamment la définition recommandée par la Commission Européenne retenue comme référence pour notre travail, choix que nous justifierons.

Le second paragraphe sera une revue des méthodes de dustiness aujourd'hui disponibles pour les nanomatériaux avec la métrologie des aérosols associée. Nous proposerons par ailleurs de faire la distinction entre les générateurs d'aérosols et les méthodes de dustiness qui peuvent à tort, être confondus. Nous évoquerons également les travaux ayant porté sur l'influence des conditions opératoires sur les résultats des expérimentations avec les méthodes de dustiness. Enfin, nous y exposerons les différents travaux relatifs aux relations entre les caractéristiques physico-chimiques des poudres et leurs aérosols émis.

Pour introduire ce chapitre, nous proposons d'expliquer notre démarche de recherche documentaire.

L'objectif 1 du sujet de thèse est orienté sur le domaine des matériaux tandis que l'objectif 2 relève de celui des aérosols. L'objectif 3 regroupe les deux champs disciplinaires. Le choix de partager la recherche bibliographique en trois parties a été fait, chacune étant relative à l'un des objectifs du sujet. La figure 7 illustre cette répartition avec les idées générales pour guider la recherche par thématique.

Les parties « poudres » et « aérosols » peuvent être traitées indépendamment l'une de l'autre tandis que la partie « relations poudres–aérosols » est alimentée par les deux précédentes. Le travail bibliographique s'est déroulé d'abord sur la partie « poudres » puis « aérosols », et les éléments trouvés dans ces deux axes ont permis de continuer sur la partie « relations poudres-aérosols ». C'est dans cet ordre chronologique que les résultats de la recherche bibliographique seront présentés dans ce chapitre.

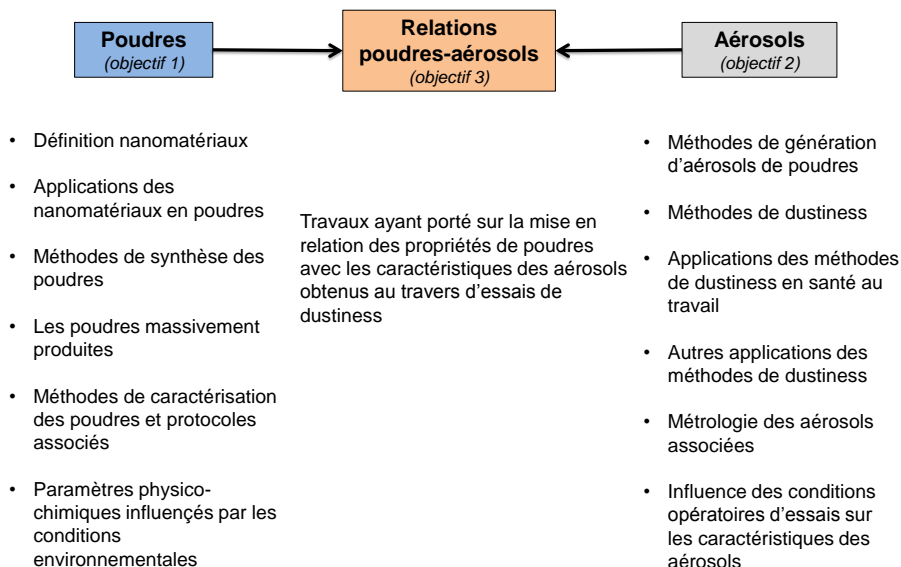


Figure 7 : Thématiques de la recherche bibliographique et les objectifs de la thèse associés.

Nous avons utilisé les sources documentaires suivantes : les bases de données Science Direct, Web of Sciences, PubMed, Royal Society of Chemistry, les sites internet de fabricants de poudres, d'organismes de normalisation (AFNOR, CEN, ISO) ainsi que les bases documentaires des bibliothèques universitaires.

Cinq mots clefs principaux ont guidé la recherche bibliographique :

- nanomatériaux.
- poudres.
- aérosols.
- caractérisation.
- exposition professionnelle.

Les différents documents trouvés : articles de journaux scientifiques, ouvrages scientifiques, rapports scientifiques, normes, pages web, abstracts de congrès, fiches produits ou notes techniques et certains posters de congrès ont ensuite été classés dans l'une des quatre familles de documents :

- articles, ouvrages et rapports.
- normes.
- sites web.
- autres.

Environ 500 documents ont été examinés. La figure 8 montre la répartition des différents types de documents recueillis par thématique. Les articles, ouvrages et rapports constituent la majeure partie de la littérature explorée pour les trois axes de la stratégie bibliographique (80% des documents). Suivent les normes (15%), les sites internet (3%) et la catégorie « autres » (2%) incluant des notes techniques, communications orales et posters, fiches produits et manuels d'utilisation d'instruments. Les articles, ouvrages et rapports sont répartis dans les trois axes de la stratégie bibliographique de manière assez équilibrée (35% poudres, 35% aérosols et 10% relations). Il y a davantage d'écart pour les normes (15% poudres, 5% aérosols). Quant aux sites internet et la catégorie « autres », seule la partie sur les poudres affiche un contenu documentaire. L'axe « poudres » regroupe la moitié des documents (50%) et la partie aérosol plus du tiers (40%). La partie relations poudres-

aérosols est exclusivement alimentée en articles, ouvrages et rapports. Les documents en langue anglaise représentent 95% de l'étude bibliographique. Les 5% restant sont en français exceptée une norme allemande.

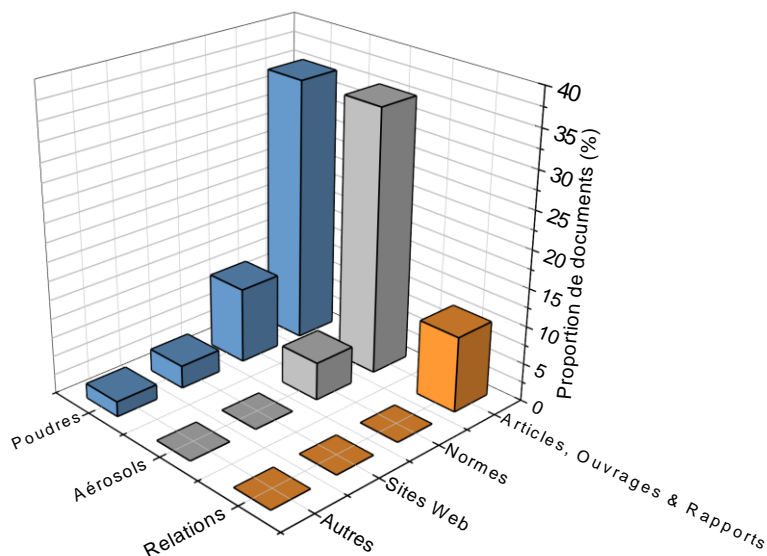


Figure 8 : Répartition par thématique des documents trouvés au cours de la recherche bibliographique.

L'analyse de l'ensemble de ces documents a permis de retenir finalement environ 260 références que nous avons estimées pertinentes de mentionner dans l'ensemble de ce manuscrit.

2.1 Classification des poudres dans la catégorie des nanomatériaux

2.1.1. Les différentes définitions pour les nanomatériaux dans le cadre réglementaire

Dans le chapitre 1, nous avons défini les grandes catégories de nanomatériaux sur la base de la définition de l'ISO/TS 80004-1 [1], reposant sur un critère assez général : au moins une des dimensions de la structure du matériau est à l'échelle nanométrique.

Dans le cadre réglementaire, cette définition est bien plus complexe. Plus d'une dizaine d'organismes ou associations à travers le monde proposent des définitions relatives aux nanomatériaux pour la réglementation d'après le rapport scientifique du Joint Research Center (JRC) rattaché à l'EC [53] et de la revue de Boverhof *et al* [54]. En Europe, on peut répertorier plus de dix définitions. On observe de même une grande disparité selon les instances concernées et notamment, un choix de définition adapté aux thématiques d'études. Le tableau 6 illustre cette diversité de définitions. Nous avons choisi de montrer dans ce tableau les instances réglementaires de différentes régions du globe qui se distinguent le plus en termes de métriques et des objectifs d'applications de la définition.

Tableau 6 : Exemples de différentes définitions relatives aux nanomatériaux dans le cadre réglementaire d'après le rapport scientifique du JRC [53] et de la revue de Boverhof *et al* [54].

Instance	Critère de référence	Métrique de la distribution en taille	Seuil	Autre (s) critère(s)	Application de la définition
EC (2011) [55]	Taille des particules constituantes (d < 100 nm)	Nombre	+ 50% de la distribution < 100 nm	VSSA	Tous les matériaux
ICCR (2014) [56]			Sans seuil	Solubilité Bio-persistance	Uniquement les matériaux manufacturés
US EPA (2014) [57]		Masse	+ 10% de la distribution < 100 nm	Nouvelles propriétés observées (point de fusion, conductivité électrique...)	Tous les matériaux sauf ceux intégrant les cosmétiques, les produits pharmaceutiques, l'alimentaire et les emballages
ICCA (2010) [58]			+ 10 ou + 50% de la distribution < 100 nm		
VCI (2010) [59]			+ 10% de la distribution < 100 nm	VSSA	
TCLA (2012) [60]		Nombre	Sans seuil	Nouvelles propriétés observées (point de fusion, conductivité électrique...)	Uniquement les matériaux manufacturés

On peut voir que toutes les définitions sont basées sur un critère de référence relatif à la distribution en taille des particules constituantes, avec des disparités dans les métriques et les seuils du domaine nanométrique. On note aussi des propositions de critères complémentaires. Ainsi, la Commission Européenne (EC), L'Alliance Internationale pour la Régularisation des Cosmétiques (ICCR) et le ministère des Affaires du Travail Taïwanais (TCLA) se basent sur la métrique du nombre avec ou sans seuil, mais l'ICCR et le TCLA n'incluent pas la Surface Spécifique en Volume (VSSA) en critère complémentaire. L'agence de Protection Environnementale des Etats-Unis (US EPA), le Conseil International des Associations de Chimie (ICCA) et l'Association des Industries Chimiques allemandes (VCI) se basent sur une métrique masse avec différents seuils mais l'US EPA n'intègre pas la VSSA. Les critères complémentaires de nouvelles propriétés (nouveau point de fusion, semi-conductivité par exemple) apparaissent pour l'US EPA et le TCLA tandis que la solubilité et la bio-persistance des nanoparticules intègrent la définition de l'ICCR. Soulignons que le critère de référence de la taille résulte d'un consensus et s'avère très commode pour le repérage des nanomatériaux, mais il ne repose pas sur des arguments scientifiques solides comme évoqué dans le travail d'Auffan *et al* [61]. En effet, les propriétés des nanomatériaux n'apparaissent pas systématiquement pour des dimensions strictement inférieures à 100 nm mais peuvent se manifester pour des tailles beaucoup plus réduites (< 30 nm). Enfin, les applications de ces définitions sont également disparates. Tous les nanomatériaux manufacturés ne sont pas concernés par la définition (cas de l'US EPA) contrairement à l'EC qui englobe tous les types de matériaux.

Le rapport du JRC [53] et la revue de Boverhof *et al* [54] montrent qu'à ce jour, une définition harmonisée des nanomatériaux dans le cadre réglementaire reste à établir. Par ailleurs, aucune méthode de caractérisation des critères de référence (taille des particules) ou complémentaires ne fait l'objet de procédures stabilisées. Les auteurs recommandent de

clairement spécifier la définition adoptée, le motif de ce choix et le contexte d'utilisation lorsque l'on utilise des nanoparticules, en attendant une harmonisation des pratiques.

Au regard de ces différentes définitions, celle recommandée par la Commission Européenne apparaît comme la plus adéquate pour intégrer le contexte santé au travail et la problématique des risques liés à la manipulation de poudres nanométriques. En outre, cette définition est la base de la déclaration obligatoire de la production, l'importation et la distribution de substances à l'état nanoparticulaire sur le sol français via le dispositif R-Nano que nous avons présentée dans le chapitre précédent (cf chapitre 1 paragraphe 1.2.4). Cette définition propose des critères relativement accessibles à mesurer sur des matériaux pulvérulents (distribution en taille des particules constituantes et VSSA) bien que les méthodes utilisables et la robustesse des protocoles pour ce faire soient discutables comme il sera montré dans les paragraphes suivants.

2.1.2. La définition recommandée par la Commission Européenne

En 2011, l'EC a recommandé une définition pour les nanomatériaux sur la base d'une opinion scientifique publiée par le SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks), qui suggère notamment de choisir la métrique du nombre pour la distribution en taille des particules constituantes et d'ajouter le critère complémentaire de la VSSA [62]. Ainsi, l'EC propose la définition suivante pour un nanomatériau [55] :

« On entend par « nanomatériau » un matériau naturel, formé accidentellement ou manufacturé contenant des particules libres, sous forme d'agrégat ou sous forme d'agglomérat, dont au moins 50 % des particules, dans la répartition numérique par taille, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm. »

« Lorsque cela est techniquement faisable et requis en vertu d'une réglementation spécifique, la conformité avec la définition établie au point 2 peut être déterminée sur la base de la surface spécifique en volume. Tout matériau est à considérer comme relevant de la définition établie au point 2 dès lors qu'il présente une surface spécifique en volume supérieure à $60 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$. Cependant, tout matériau qui, sur la base de sa répartition numérique par taille, constitue un nanomatériau est à considérer comme correspondant à la définition établie au point 2 même s'il présente une surface spécifique en volume inférieure à $60 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$ ^d. »

Remarquons que la définition repose en partie sur celle de l'ISO TS 80004-1 [1], et que les deux critères mentionnés sont intéressants à explorer dans le cadre de notre travail, ce que nous allons justifier dans les paragraphes suivants. Soulignons aussi que la Commission ne mentionne aucune technique expérimentale à mettre en œuvre pour déterminer la distribution en taille des particules constituantes. Elle n'explicite pas très clairement la détermination de la VSSA par ailleurs. Enfin, si la VSSA démontre que la poudre n'est pas un nanomatériau (valeur $< 60 \text{ m}^2 / \text{cm}^3$), il est nécessaire de confirmer ce résultat au travers de la distribution en taille des particules constituantes.

La proposition de la VSSA est apparue pourtant comme une solution alternative au critère de la distribution en taille des particules constituantes pour répondre à cette définition [63, 64]. En effet, la VSSA est une caractéristique très accessible, en particulier pour une poudre. Elle est le produit de la surface spécifique externe de la poudre (A_{Ex} en m^2/g) et de la densité du matériau (ρ_{poudre} en g/cm^3) (équation 2) :

^d Nous expliquons ce seuil de $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ dans le paragraphe 2.1.3, qui correspond à une hypothèse de particules sphériques monodisperses de tailles 100 nm et de densité $1 \text{ g}/\text{cm}^3$.

$$VSSA (m^2/cm^3) = A_{EX} \times \rho_{poudre} \quad (2)$$

Ces paramètres sont mesurés par des méthodes largement diffusées : l'adsorption de gaz et la pycnométrie hélium respectivement (voir le paragraphe 2.1.4.2 de ce chapitre). Ces deux techniques sont intéressantes car elles mobilisent globalement moins de ressources humaines et financières et restent beaucoup plus opérationnelles pour des non spécialistes de la caractérisation des matériaux que la microscopie électronique par exemple, méthode la plus utilisée et considérée comme la plus robuste pour l'établissement de la distribution en taille des particules constituantes (voir le paragraphe 2.1.4.1 de ce chapitre).

Toutefois, davantage de travail sur la fiabilité du critère VSSA par rapport à celui de la taille pour la classification des poudres dans le domaine nanométrique est encore nécessaire. Aucune étude à notre connaissance ne propose la VSSA comme un critère indépendant de celui de la taille des particules. A nouveau, si la VSSA démontre qu'une poudre n'est pas un nanomatériau, la distribution en taille des particules constituantes (sous-entend la microscopie) doit confirmer les résultats d'après l'EC, ce qui remet finalement en question l'intérêt de son utilisation.

Enfin, le document du JRC [53] indique que l'EC s'engageait à réviser pour 2015 cette proposition de définition afin de tenir compte des avancées scientifiques sur ce sujet. Aujourd'hui, cette recommandation n'a toujours pas été révisée à notre connaissance.

2.1.3. Discussion de la définition des nanomatériaux recommandée par la Commission Européenne

Suite à sa proposition de définition, l'EC a mandaté le JRC (qui lui est rattaché) pour étudier la définition proposée sur le plan scientifique et technique, au travers notamment du recueil de données concernant la caractérisation des nanomatériaux (validation des méthodes, protocoles etc...), mais aussi de différentes discussions et débats proposés à cette occasion. L'objectif est de faire évoluer cette définition avec les travaux de toxicologie et de caractérisation des nanomatériaux en cours.

Le tableau 7 regroupe différents sujets parmi les plus étudiés par le JRC autour de la définition des nanomatériaux proposée par l'EC sur les années 2012-2015 et que nous commentons.

Tableau 7 : Exemples de sujets traités par le JRC entre 2012 et 2015 en vue de faire évoluer la définition de la Commission Européenne relative aux nanomatériaux (d'après les rapports du JRC [65, 66]).

Sujet d'étude/discussion	Commentaire
Métrique de mesure de la distribution en taille	Cette question est en lien avec les travaux de toxicologie. A ce jour, les travaux de toxicologie associent un effet à une dose reportée suivant une métrique masse. Or, la métrique du nombre ou de la surface s'avèreraient plus pertinentes.
Le seuil	Toujours en lien avec les travaux de toxicologie, et au regard d'autres définitions, le seuil de 50% des particules dont une des dimensions est inférieure à 100 nm est très discuté. Si la toxicité d'une substance est avérée, le seuil peut être abaissé comme c'est le cas pour d'autres définitions du cadre réglementaire.

Tableau 7 (suite)

Sujet d'étude/discussion	Commentaire
Les nanomatériaux limites ou dit « borderline case »	Près de 70% des réponses aux enquêtes du JRC concernant la gamme de tailles des nanomatériaux utilisés montrent que les particules constituantes ont des dimensions comprises entre 94 et 134 nm ou des VSSA proches de 50 m ² /cm ³ . Il n'y a aucune recommandation à ce jour sur ces cas limites alors qu'ils représentent une grande proportion de substances.
Les catégories de nanomatériaux	Aujourd'hui, les nanomatériaux de tous les types sont considérés. Or, la définition pourrait être amenée à ne s'appliquer qu'aux nanomatériaux manufacturés puisque ces derniers entrent dès leur conception dans un circuit de traçabilité. Les nanomatériaux « accidentels » sont difficiles à repérer (et à réglementer) en effet. De même, la question de la forme des matériaux est discutée (poudres, colloïdes, nanoporeux...).
Les méthodes de caractérisation	La Commission ne recommande pas de méthode de caractérisation pour la taille des particules constituantes mais seulement pour la VSSA (mesure de la surface spécifique). Pourtant, la taille est le critère de référence. Les protocoles associés aux méthodes disponibles à ce jour ne sont pas stabilisés par ailleurs.
La VSSA	Il s'agit du paramètre le plus débattu. La Commission ne donne pas une définition claire de la surface spécifique à utiliser, ni de la densité du matériau alors que ces deux paramètres ont plusieurs définitions en sciences des matériaux (différents types de surfaces spécifiques et de densités existent). Le seuil de la VSSA est également discuté et controversé.
Autres paramètres à considérer	Les nombreuses études montrant l'apparition de nouvelles propriétés à l'échelle nanométrique proposent que la taille ne soit pas l'unique caractéristique pertinente de cette famille de matériaux. La définition devrait donc les considérer.

On constate que les pistes d'évolution de la définition sont nombreuses. Mentionnons néanmoins que le critère de la VSSA, et notamment son seuil pour la classification dans le domaine nanométrique, a fait l'objet d'intenses débats [64, 66, 67] qui nécessitent d'être expliqués dans ce paragraphe car en lien avec nos travaux.

Les principaux points de désaccord résident dans l'adaptabilité du seuil de la VSSA en fonction de la forme des particules constituantes et de la surface spécifique externe.

Sur le volet de la forme des particules constituantes, le seuil de 60 m²/cm³ a été défini pour des particules **sphériques** monodisperses de densité 1 g/cm³ et de diamètre d 100 nm. La VSSA, qui peut aussi s'exprimer par le rapport de la surface S des particules sur leur volume V (équation 3, avec d en μm) :

$$VSSA (m^2/cm^3) = \frac{S}{V} = \frac{6\pi d^2}{\pi d^3} = \frac{6}{d} \quad (3)$$

Dans le cas de particules en forme de **fibre** ou **d'aiguille** (assimilées à des cylindres), ce seuil devient $40 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ pour un rayon de fibre de 100 nm (équation 4) :

$$VSSA (\text{m}^2/\text{cm}^3) = \frac{S}{V} = \frac{2\pi r(h+r)}{\pi r^2 h} = \frac{2(h+r)}{rh} \quad (4)$$

Avec r , le rayon de la fibre et h sa longueur (en μm dans l'équation 4)). Si on remplace r par $h/2$ et que l'on introduit un rapport d'aspect $A_r = h/d$ sans dimension, on obtient (équation 5) :

$$VSSA (\text{m}^2/\text{cm}^3) = \frac{4(A_r + 1/2)}{A_r d} \quad (5)$$

Enfin, si les particules ont des formes de **feuillet** ou **plaquettes**, le seuil devient $20 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ pour une épaisseur de feuillet c de 100 nm (équation 6) :

$$VSSA (\text{m}^2/\text{cm}^3) = \frac{S}{V} = \frac{[2(a+b)c + 2ab]}{abc} = 2\left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} + \frac{1}{c}\right) \quad (6)$$

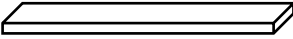


a et b étant respectivement la longueur et la largeur du feuillet considérées comme très grandes par rapport à l'épaisseur c (en μm).

Ainsi, avec la prise en compte de la forme des particules, le JRC propose d'étendre davantage le concept de la VSSA à des particules de morphologies autres que les sphères. Le seuil de $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ proposé pourrait donc s'adapter selon la forme des particules constituantes. Ce seuil de VSSA, que l'on peut aussi appeler $VSSA_{\text{Cutoff}}$, s'exprime avec un facteur de forme (D) selon l'équation 7 :

$$VSSA_{\text{Cutoff}} (\text{m}^2/\text{cm}^3) = \frac{60}{3} \times D \quad (7)$$

Le tableau 8 indique les valeurs du facteur de forme à adapter dans l'équation 7.

Tableau 8 : Facteurs de forme pour la détermination de la valeur seuil de VSSA en fonction de l'aspect des particules.

D	Forme
1	
2	
3	

Sur le volet surface spécifique externe, les travaux de Lecloux [64, 68] proposent d'aller relativement loin dans l'utilisation de la VSSA. D'après l'auteur, il faudrait tenir compte dans la détermination de la VSSA de la polydispersité des particules constituantes de la poudre ainsi que de sa porosité. Une analyse approfondie des données d'adsorption de gaz permet au travers d'une série de calculs complexes de déterminer une distribution de surfaces spécifiques externes, qui représente davantage la polydispersité contrairement à la surface

spécifique externe globale traditionnellement utilisée. Concernant la porosité de la poudre, elle ne doit pas être intégrée dans la détermination de la VSSA car cette dernière représente une surface de « vide » (surface spécifique interne) et non une surface solide de particule (voir paragraphe 2.1.4.2 de ce chapitre). Il s'agit donc bien de la surface spécifique externe à considérer, ce que nous avons indiqué dans l'équation 2.

Par ailleurs, Gibson *et al* [67], suggèrent que la VSSA doit rester un critère d'ensemble (pas d'intégration de la polydispersité ni de la porosité) et que le seuil de $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ notamment est une limite raisonnable et conservative. L'intégration de la porosité dans la détermination de la VSSA peut conduire à une valeur très largement en deçà du seuil de $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ car la surface spécifique considérée regroupe alors à la fois la surface des particules solides et la surface de vide. Or, il existe des matériaux présentant une très grande porosité (les charbons actifs, les zéolithes par exemple), et donc une grande surface spécifique interne qui conduit à une grande valeur de surface spécifique globale. Les particules composant ces poudres sont pourtant la plupart du temps microniques. La VSSA entraîne alors la détection d'un nanomatériau, alors que sur la base du critère de la taille des particules constitutives, ceci n'est pas vrai (faux positif).

On peut considérer cependant que la suggestion de Gibson *et al* [67] de conserver la surface totale de la poudre dans la détermination de la VSSA limite les cas de faux négatifs (la VSSA indique un « non nanomatériau » alors que la taille des particules constitutives démontre le contraire). Malgré tout, soulignons que l'intégration de la porosité ne reflète pas le caractère nanométrique d'une poudre si l'on s'appuie sur la définition de l'ISO TS 80004-1 [1] relative aux dimensions des particules. En intégrant la surface de vide, l'approche des auteurs s'éloigne des concepts de base reposant sur la taille des particules solides pour identifier des nanomatériaux.

Au regard de ces différentes discussions, nous pouvons soulever quatre points d'importance :

- **la clarification des termes relatifs à la surface spécifique** ne semble pas réglée. Comme il sera vu dans le paragraphe 2.1.4.2 de ce chapitre, la surface spécifique peut être une surface totale, interne (porosité), externe et différents modèles de calcul existent pour les déterminer. L'obtention de cas de faux positifs n'est pas une situation convenable car les mesures préventives résultant du repérage des nanomatériaux par la VSSA peuvent s'avérer sévères pour les professionnels utilisateurs, et freineraient alors le développement de produits innovants. La détection de cas de faux négatifs entraînerait en revanche, une sous-estimation du danger.
- **la densité du matériau** n'est pas du tout évoquée, or, sans clarification de ce terme, on peut utiliser les mauvaises valeurs pour la détermination de la VSSA à l'instar des surfaces spécifiques (il existe aussi plusieurs définitions de la densité pour les poudres). Aucune technique n'est même mentionnée dans les rapports ou les articles alors que la pycnométrie hélium est une méthode de choix comme nous le verrons plus loin.
- **l'utilité de la VSSA** si finalement, il faut utiliser la forme des particules pour ajuster un seuil. L'accès à la forme des particules ne peut se faire que par microscopie électronique, or, un accès direct à la forme des objets est une porte ouverte à la mesure de leurs dimensions et l'obtention de la distribution en taille.
- **l'intégration de la polydispersité** des particules est peu encourageante car cela compliquerait davantage l'utilisation de la VSSA, en particulier pour les non

spécialistes du domaine des matériaux, alors que la vocation première de ce paramètre est de donner une approche plus simple de repérage des nanopoudres.

A l'heure de l'écriture de ce manuscrit, la proposition de définition par l'EC pour les nanomatériaux n'a pas évolué, et tarde à être révisée.

Ceci sous-entend donc que la distribution en taille des particules constituantes et la VSSA se doivent d'être mises en œuvre de manière robuste, malgré l'absence de clarification des termes et de recommandation pour les méthodes de caractérisation entre autres.

La revue de Gao et Lowry [69] répertorie les travaux portant sur le repérage des nanomatériaux au travers des différentes méthodes de caractérisation disponibles. La plupart des études mentionnées dans cette revue intègrent des projets de recherche internationaux. Le projet Européen NanoDefine [70] en est l'exemple le plus récent et le plus complet en termes d'étude de la définition de la Commission Européenne (méthodes de caractérisation, développement de protocoles, application de la VSSA, intercomparaison de méthodes, clarification des termes de la définition...).

A la lumière des résultats obtenus dans ces divers travaux scientifiques, nous allons montrer quelles sont aujourd'hui les perspectives d'étude s'intégrant dans notre premier objectif de travail relatif au repérage des nanomatériaux, et que nous avons souhaité approfondir.

2.1.4. Bilan des méthodes de caractérisation des poudres pour la classification dans la catégorie des nanomatériaux

2.1.4.1. Les méthodes de mesures de la taille des particules

La distribution en taille des particules constituantes est le critère de référence pour identifier les nanomatériaux selon la recommandation de l'EC. Il existe à ce jour plusieurs méthodes pour ce faire qui peuvent se diviser en trois catégories :

- les méthodes de comptage.
- les méthodes de séparation.
- les méthodes intégrales (ou d'ensemble).

Les tableaux 9, 10 et 11 présentent les méthodes de comptage, les méthodes de séparation et les méthodes intégrales étudiées dans le projet Européen Nanodefine. Elles ont été mises en œuvre sur des poudres industrielles très diverses dont des pigments, des poudres métalliques, des argiles, des nanotubes de carbone, des polymères, des oxydes métalliques^e... [71, 72].

^e Nous avons choisi de mentionner dans les tableaux 9, 10 et 11, les techniques mises en œuvre sur les poudres uniquement. La technique de microscopie à force atomique (AFM) et d'autres approches pour caractériser les dimensions de nanomatériaux qui ne sont pas sous forme de poudres ont aussi été étudiées dans le projet mais elles intègrent moins notre problématique.

Tableau 9 : Descriptions des méthodes par comptage pour la mesure de la taille des particules étudiées par le projet Nanodefine [71,72]. L'état physique du matériau est indiqué en gras.

Méthode	Description	Gamme de tailles mesurées
sp-ICP-MS (single particle-Inductive Coupled Plasma-Mass Spectrometry)	Une suspension de particules est ionisée et atomisée au sein d'une torche plasma. Un spectromètre de masse permet de déterminer la nature chimique des particules ionisées et un traitement du signal approfondi donne accès à un diamètre équivalent de particules en temps réel et donc une mesure directe de la taille.	1 nm – 1 µm (taille équivalente)
TRPS (Tunable Resistive Pulse Sensing)	Un champ électrique est appliqué à une suspension de particules. Un compteur Coulter mesure la perturbation du champ électrique chaque fois qu'une particule traverse le champ appliqué. La mesure de la perturbation de ce champ permet de remonter à une taille équivalente de particule via une distribution en concentration en temps réel et donc une mesure directe de la taille.	70 nm – 10 µm (taille équivalente)
PTA (Particle Tracking Analysis)	Des particules en suspension dans un solvant sont illuminées par une lumière intense. L'échantillon est placé devant un fond noir. Un microscope optique permet de détecter la lumière diffusée par les particules et d'obtenir en temps réel une image des objets en mouvement dans la suspension. La mesure des dimensions des objets observés est directe .	10 nm – 1 µm (taille géométrique)
SEM (Scanning Electron Microscopy)	Un faisceau électronique bombarde la surface d'un échantillon de matériau séché . Les électrons secondaires émis par la surface du matériau suite à l'interaction électron-matière sont collectés par un détecteur. Un traitement du signal permet d'obtenir une image de la surface du matériau. La mesure des dimensions des objets observés est directe .	30 nm – 100 µm (taille géométrique)
TEM (Transmission Electron Microscopy)	Un faisceau électronique bombarde un échantillon de matériau séché . Contrairement au SEM, le TEM collecte le faisceau d'électrons traversant l'échantillon permettant d'obtenir après traitement du signal une image projetée du matériau traversé par le faisceau. La mesure des dimensions des objets observés est directe .	< 1 nm – 10 µm (taille géométrique)

Tableau 10 : Descriptions des méthodes par séparation pour la mesure de la taille des particules étudiées par le projet Nanodefine [71,72]. L'état physique du matériau est indiqué en gras.

Méthode	Description	Gamme de tailles mesurées
SEC (Size Exclusion Chromatography)	Des particules en suspension dans un solvant sont séparées en fonction de leurs tailles au travers d'un médium poreux (ou une succession de média de différentes porosités).	1 nm – 1 µm (taille équivalente)
DMAS (Differential electrical Mobility Analysis)	Des particules en phase aérosol entrent dans une colonne DMA munie d'un neutraliseur de charges afin de conditionner les particules pour les classer en fonction de leurs diamètres équivalent de mobilité électrique.	2.5 nm – 1 µm (taille équivalente)
AC (Analytical Centrifugation)	Des particules en suspension dans un solvant sont séparées en fonction de leurs tailles via la mesure de leur vitesse de sédimentation suite à l'application d'une centrifugation.	< 5 nm – 10 µm (taille équivalente)
FFF (Flow Field Fractionation)	Des particules en suspension dans un solvant sont transportées via un écoulement laminaire et séparées au sein de différents canaux en fonction de leurs tailles par application d'un second champ de force (opposé). La détection des particules se fait par mesure optique.	1 nm – 1 µm (taille équivalente)

Les méthodes de comptage permettent une mesure directe des dimensions des objets, ce qui les distingue des autres méthodes (taille équivalente). Soulignons que seules les méthodes TEM et SEM permettent de caractériser la morphologie des particules et de distinguer les particules unitaires des agglomérats/agrégats car elles sont suffisamment résolues pour ce faire (< 1 nm) et donnent accès à une image. Les méthodes sont pour la plupart basées sur un principe de mesure optique (FCS, OS, DLS, XRD, ALS, SAXS, AC, FFF, sp-ICP-MS, TEM, SEM et PTA). Une seule méthode repose sur un principe thermodynamique (BET), deux sur un principe électrique (DMAS, TRPS), une seule sur un principe acoustique (USSp) et une seule par tamisage (SEC). Remarquons également que la majorité des méthodes utilisent des suspensions colloïdales pour les analyses ou des suspensions colloïdales séchées (TEM, SEM) et non les poudres dans un état sec (sauf les méthodes XRD et BET). La technique DMAS utilise une suspension colloïdale pour la génération de l'aérosol. Ces méthodes requièrent toutes une préparation des échantillons avant l'analyse. A ce jour, on peut trouver pour la plupart des protocoles de préparation des échantillons, mais ces derniers restent globalement peu détaillés, ce qui rend difficile leur mise en œuvre pour la détermination de la distribution en taille des particules constitutives, et donc le repérage des nanomatériaux. Soulignons par ailleurs que l'emploi de suspensions colloïdales ne garantit pas la mesure de la taille des particules constitutives, mais plutôt des agglomérats/agrégats.

Tableau 11 : Descriptions des méthodes intégrales pour la mesure de la taille des particules étudiées par le projet Nanodefina [71,72]. L'état physique du matériau est indiqué en gras.

Méthode	Description	Gamme de tailles mesurées
BET (adsorption de gaz)	La mesure de la surface spécifique (modèle de calcul BET) d'un échantillon de matériau sec permet de recalculer un diamètre équivalent moyen de particules (principe d'adsorption de gaz).	1 nm – 10 µm (taille équivalente)
FCS (X-Ray Fluorescence Correlation Spectroscopy)	Basée sur le même principe que la DLS et l'ALS, la différence réside dans la nature du faisceau de lumière (voir ALS et DLS). On utilise dans la FCS un rayonnement X et la lumière issue du phénomène de fluorescence est utilisée pour retrouver la taille des particules.	< 10 nm – 10 µm (taille équivalente)
OS (Optical Spectroscopy)	Des particules en suspension dans un solvant sont illuminées par un faisceau de lumière UV-visible. L'analyse du spectre de la lumière transmise permet de retrouver la taille équivalente des particules.	70 nm – 10 µm (taille équivalente)
ALS (Angular Light Scattering)	Des particules en suspension dans un solvant sont illuminées par un faisceau laser. Un détecteur collecte la lumière diffusée par les particules. L'angle de diffusion de la lumière permet de recalculer une taille équivalente et une distribution en taille des particules.	70 nm – 10 µm (taille équivalente)
XRD (X-Ray Diffraction)	Un échantillon de matériau sec est soumis à un rayonnement X. L'analyse des angles de la lumière diffractée par l'échantillon permet de recalculer la taille équivalente moyenne des particules.	1 nm – 100 nm (taille équivalente)
USSp (Ultrasonic Spectroscopy)	Des particules en suspension dans un solvant sont soumises à une série de vibrations. La mesure de la vitesse du son dans le milieu (ou les atténuations) permet de retrouver une taille équivalente de particules.	10 nm – 100 µm (taille équivalente)
SAXS (Small Angle X-Rays Scattering)	Un échantillon de matériau (particules en suspension dans un solvant ou poudre) est bombardé par des rayons-X (source synchrotron ou tube rayons -X). La collecte de la lumière diffusée (diffusion inélastique) par les particules l'analyse de l'angle de diffusion permet de déterminer une taille équivalente de particule.	1 nm – 100 nm (taille équivalente)
DLS (Dynamic Light Scattering)	Des particules en suspension dans un solvant sont illuminées par un faisceau laser. Un détecteur collecte la lumière diffusée par les particules et un traitement du signal permet de recalculer une taille équivalente et une distribution en taille des particules.	70 nm – 10 µm (taille équivalente)

Ces méthodes ont été évaluées récemment sur un ensemble de 20 critères regroupés en 6 catégories. Ces 6 catégories de critères et les questions associées sont présentées dans le tableau 12. Nous remarquons que le caractère chronophage et la notion de ressources humaines nécessaires pour mettre en œuvre les méthodes, ne figurent pas explicitement dans les critères. Nous pouvons néanmoins supposer qu'ils ont été évalués via le critère du coût global (le personnel à rémunérer pour la réalisation des mesures et le temps qu'il y consacre sont un coût).

Tableau 12 : Critères d'évaluation des méthodes de mesure de la taille des particules et les questions associées [70, 71, 72].

Critère	Question associée
Taille accessible	La méthode permet-elle d'accéder à la mesure des dimensions des particules comprises entre 1 nm et 10 µm (tailles des particules constituantes attendues pour une poudre) ?
Mesure directe	La méthode permet-elle de mesurer directement les dimensions des particules ?
Protocoles disponibles	Existe-t-il des procédures et/ou des normes suffisamment détaillées relatives à la méthode et disponibles dans la littérature ouverte pour la mettre en œuvre ?
Précision de la méthode	La méthode permet-elle une mesure suffisamment précise des dimensions (à ± 10%) ?
Accessibilité de la méthode	La méthode est-elle accessible au plus grand nombre (sous-entend : faut-il un haut niveau de qualification pour mettre en œuvre la méthode) ?
Coût global	De la préparation de l'échantillon à l'analyse des résultats, la méthode est-elle onéreuse ?

La figure 9 illustre les performances relatives des différentes méthodes de mesure de la taille des particules constituantes pour les 6 catégories de critères évalués. Nous avons scoré ces critères sur la base des résultats disponibles dans la littérature [71, 72].

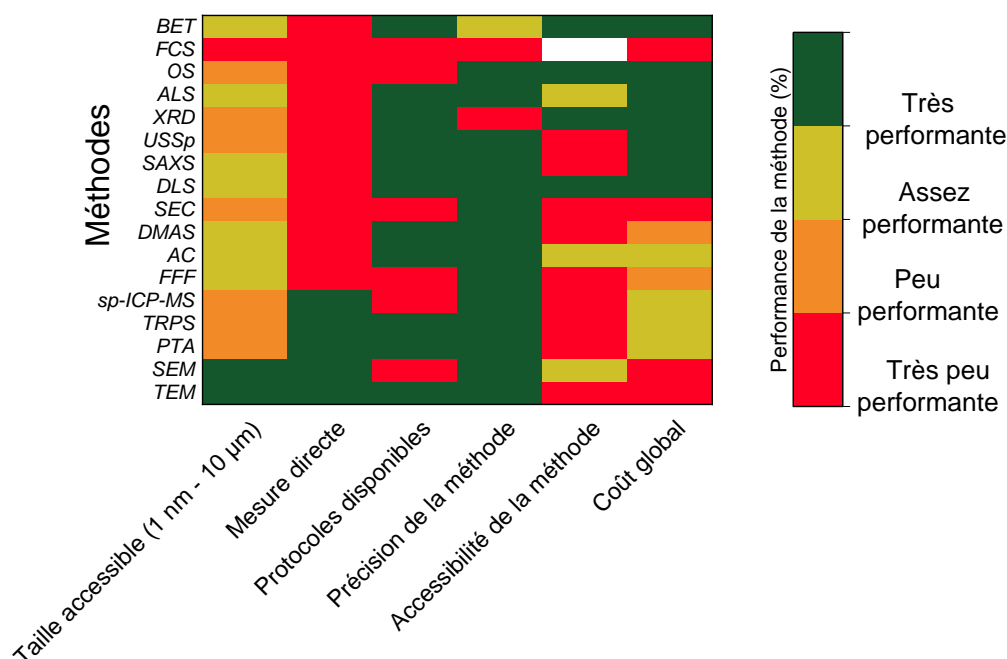


Figure 9 : Performances de différentes méthodes de mesure de la taille des particules d'après Hodoroaba and Mielke [71] et Babick *et al* [72]. La case blanche indique une absence d'évaluation pour le critère considéré.

Les méthodes de microscopie (TEM et SEM) restent les plus performantes pour donner accès à une large gamme de taille de particules avec une bonne précision et une mesure directe. Leurs principaux inconvénients sont l'accessibilité de ces méthodes à un public non spécialiste et leur coût global onéreux. Le SEM est assez accessible mais des protocoles harmonisés sont absents de la littérature, ce qui peut limiter son utilisation. Les différents scores montrent que la microscopie électronique (TEM ou SEM), la DLS, l'ALS et la BET sont des approches intéressantes pour l'objectif de repérage des poudres nanométriques dans le cadre de la stratégie d'évaluation des risques. Ces méthodes sont en effet très performantes ou assez performantes pour au moins 4 catégories de critères sur 6. Soulignons malgré tout que les scores représentés ici reposent sur seulement une étude complète [71, 72] intégrant des intercomparaisons de méthodes, avec des protocoles précis et un processus de traçabilité des échantillons. Ce type d'étude reste rare, et davantage d'intercomparaison de méthodes reste à mener pour clarifier les performances de chacune pour l'identification des nanomatériaux selon le critère de la taille.

Suite à cette analyse, nous avons choisi d'explorer dans notre méthodologie de recherche les méthodes TEM, SEM, DLS et BET et d'en réaliser une comparaison pour caractériser des poudres nanométriques pour repérer des nanomatériaux. Au travers d'une telle comparaison, nous pourrions mettre en évidence les avantages et inconvénients de chacune et faire des recommandations plus précises quant à leur utilisation avec la proposition d'une démarche opérationnelle de caractérisation de poudres.

Le paragraphe suivant décrit plus particulièrement la méthode BET qui est en fait directement liée au critère de la VSSA. Nous détaillons cette approche dans ce paragraphe pour souligner les avantages qu'elle peut apporter par rapport à la détermination de la distribution en taille des particules constituant, malgré les nombreuses discussions à son sujet comme évoqué dans le paragraphe 2.1.3 ci-avant.

2.1.4.2. La méthode VSSA

2.1.4.2.1. Les approches disponibles dans la littérature

Les résultats récents d'intercomparaison de méthodes de caractérisation des poudres ont conduit à la proposition d'une stratégie expérimentale mettant en œuvre notamment la VSSA pour le repérage des nanomatériaux (logigramme reporté sur la figure 10) [73].

La première étape consiste à réaliser sur la poudre une analyse d'adsorption de gaz (azote N₂) pour déterminer la surface spécifique externe avec le modèle de calcul BET, et une mesure de pycnométrie hélium pour déterminer la densité. La VSSA déterminée est ensuite comparée à la valeur de 6 m²/cm³ qui correspond à une taille équivalente seuil de particules supposées sphériques de 1000 nm ($d_{min_{VSSA}}$ sur la figure 10, déterminée à partir de l'équation 8) et pour une densité (supposée aussi) égale à 1 g/cm³. La taille équivalente déterminée selon l'équation 8 fait intervenir le facteur de forme D. A ce stade de la démarche, aucune microscopie n'ayant été effectuée, le facteur de forme est pris égal à 3 d'après l'hypothèse précédente.

$$d_{min_{VSSA}} (nm) = \frac{2D}{VSSA} \times 10^3 \quad (8)$$

Si la VSSA est inférieure au seuil 6 m²/cm³, la poudre est directement classée comme non nanomatériau, sinon, il faut réaliser une caractérisation de la forme des particules par microscopie SEM (analyse qualitative), pour ajuster avec le facteur D la valeur seuil de VSSA à comparer avec la valeur expérimentale.

Par suite, la VSSA est comparée à différentes valeurs seuils correspondant à des tailles et formes de particules différentes :

- un premier niveau où la VSSA est comparée à des valeurs seuils relatives à des particules de 250 nm (sphères ($24 \text{ m}^2/\text{cm}^3$); fibres ($16 \text{ m}^2/\text{cm}^3$); feuillets ($8 \text{ m}^2/\text{cm}^3$)). En cas de réponse négative (les valeurs expérimentales ne dépassent pas ces valeurs seuils), la poudre est classée comme non nanomatériau.
- un second niveau en cas de réponse positive au premier, avec une nouvelle comparaison mais pour des valeurs seuils correspondant à des particules de 100 nm (sphères ($60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$); fibres ($40 \text{ m}^2/\text{cm}^3$); feuillets ($20 \text{ m}^2/\text{cm}^3$)).

Ces seuils ont été définis sur la base des écarts relatifs obtenus en comparant la taille équivalente des particules avec la méthode VSSA comparée à une taille de référence déterminée par microscopie électronique.

Enfin, si la seconde étape ne permet pas de classer la poudre dans une catégorie, alors, une distribution en taille des particules constituantes doit être réalisée avec la microscopie électronique.

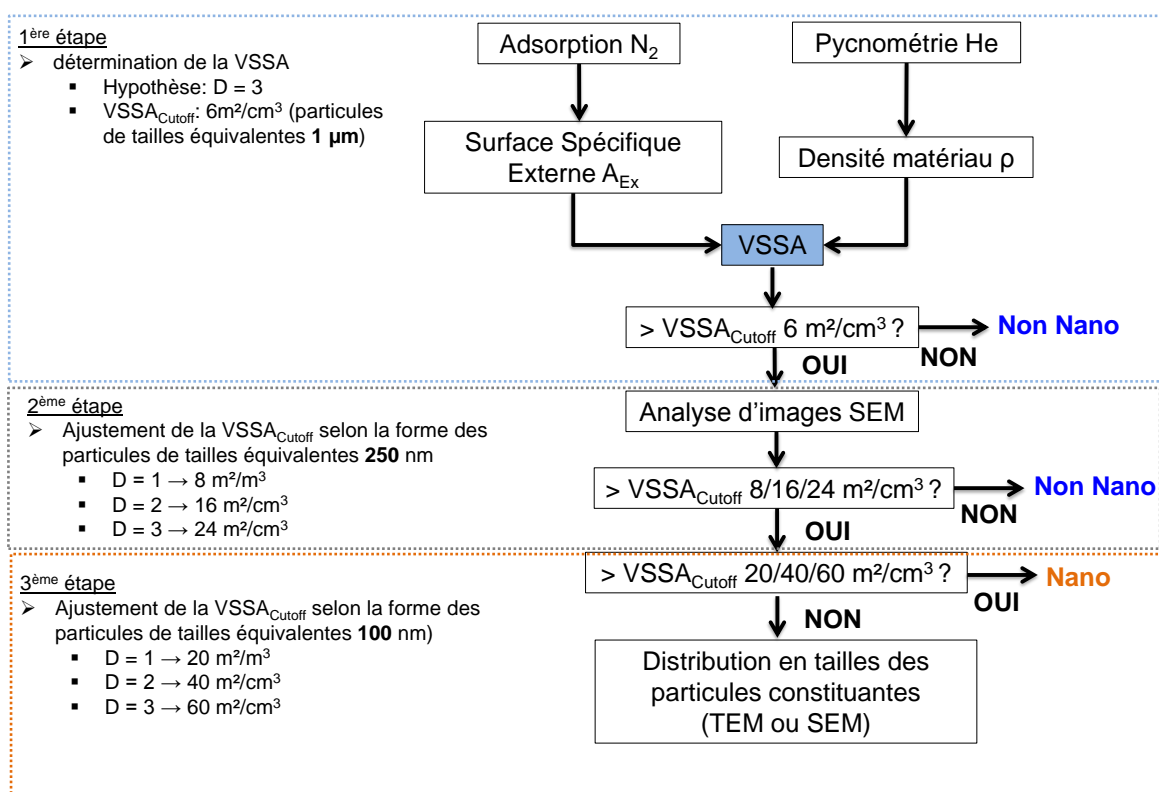


Figure 10 : Logigramme de caractérisation d'une poudre pour déterminer son appartenance à la catégorie des nanomatériaux en utilisant la méthode VSSA d'après Wohlleben *et al* [73].

Cette proposition est conservatrice, à l'instar de celle de la Commission Européenne. Elle ne tient pas compte de la porosité des matériaux puisque la surface spécifique externe est déterminée. Le premier seuil de VSSA proposé de $6 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ est relativement bas et limite l'obtention de cas de faux négatifs qui sont des résultats particulièrement indésirables dans le cadre d'une démarche d'évaluation des risques.

Néanmoins, cette proposition apparaît complexe (sous-entendu peu opérationnelle) pour les non-spécialistes des matériaux, et des étapes de caractérisation sont inutiles. En effet, les résultats de l'étude de Wohlleben *et al* [73] ont montré que toutes les poudres caractérisées, quelle que soit la forme des particules, avaient des VSSA largement supérieures à $6 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Ceci signifie que le premier niveau de la démarche aboutit systématiquement à réaliser de la microscopie pour caractériser la morphologie des

particules. Or, si l'adsorption de gaz est une technique accessible, comme nous l'avons vu dans la figure 9, le SEM l'est beaucoup moins. Bien que la seule caractérisation de la forme des particules soit une analyse qualitative, (jamais détaillée dans une procédure par ailleurs) la moitié des cas étudiés ont conduit à déterminer la distribution en taille des particules une fois la seconde étape de la démarche réalisée. L'ajustement des seuils est de fait peu pertinent.

On peut de nouveau se poser la question de la plus-value de la VSSA si, en adoptant la démarche ci-décrite, il faut *a minima* une information sur la forme des particules via des analyses en microscopie. Il serait donc intéressant de voir si la seule mesure de VSSA, en prenant bien en compte la surface spécifique externe pour sa détermination, permet de classer directement la poudre comme nanomatériau ou non en intégrant les éléments suivants :

- limiter les cas de faux négatifs et faux positifs qui sont respectivement des freins à des mesures de prévention de qualité et de développement compétitif des nanomatériaux.
- limiter l'utilisation systématique de la microscopie électronique pour confirmer les résultats de la VSSA.

2.1.4.2.2. L'adsorption de gaz pour la mesure de la surface spécifique des poudres

Les matériaux pulvérulents sont depuis longtemps exploités pour leurs propriétés adsorbantes dans les applications de filtration (charbon actif), de stockage de gaz (pierre volcanique, Metal Organic Framework (MOF)), de catalyse (poudre métallique) [74]. Il ne faut pas confondre le terme **adsorption** avec celui d'**absorption**. Le premier est un phénomène de surface dû à l'interaction entre le solide et le fluide environnant (liquide ou gaz). Le second correspond à une pénétration du fluide dans le matériau solide. On distingue la physisorption de la chimisorption.

Dans la physisorption, il s'agit d'une interaction entre le fluide et la surface solide (force de type van der Waals), le matériau n'est pas dégradé. La chimisorption met en jeu des échanges électroniques entre le fluide et le solide, il y a transformation du matériau, il s'agit d'une réaction chimique.

Les matériaux divisés se caractérisent par l'étendue de leur surface disponible au contact du fluide environnant. C'est cette surface qui est à l'origine de leurs propriétés. Aussi appelée aire superficielle, elle est due soit à la surface géométrique des particules de la poudre, soit à leur porosité (vides interparticulaires), soit aux deux. Pour comparer les matériaux entre eux, on ramène à un gramme d'échantillon cette surface menant alors à un terme plus général de surface spécifique. La figure 11 représente ces trois surfaces : la surface spécifique totale (A_t) est la somme des surfaces spécifiques interne (A_i) et externe (A_{Ex}) de la poudre. En l'absence de porosité, la poudre aura donc une surface spécifique totale équivalente à sa surface spécifique externe.

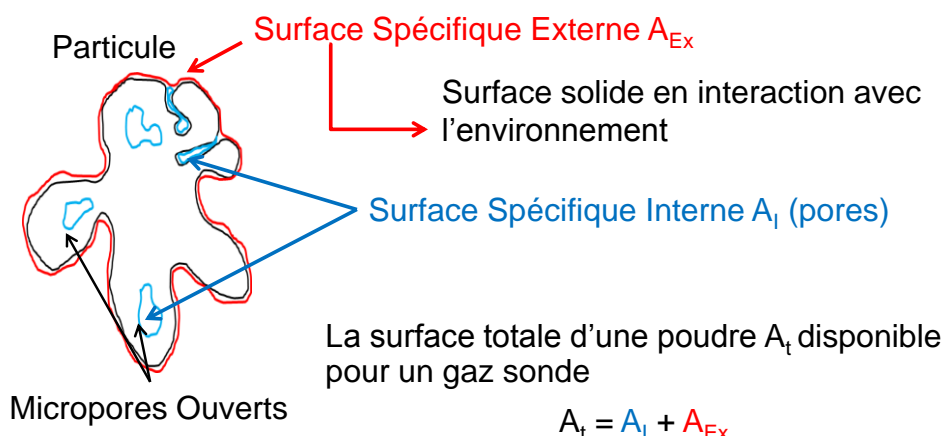
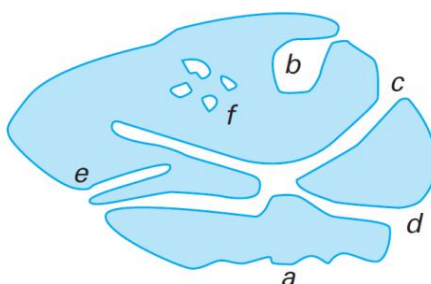


Figure 11 : Représentation schématique des différentes surfaces développées d'une particule solide.

Les poudres poreuses auront des surfaces spécifiques totales plus élevées que celles ne possédant pas de pores car leur surface spécifique interne est importante. Un pore est défini comme une cavité plus profonde que large et il en existe différentes morphologies schématisées sur la figure 12. Les pores ouverts, borgnes ou en intercommunication sont accessibles à un gaz (moyennant que la taille de la molécule de gaz rentre bien dans le pore) ou à un liquide, ce qui n'est pas le cas pour les pores fermés.



- a irrégularité
- b, c, d, e pores ouverts
- f pore fermé
- b, e pores borgnes
- c, d pores en intercommunication

Figure 12 : Schéma en coupe des différents pores présents dans un matériau divisé issue de Rouquerol *et al* [5].

Pour mesurer la surface spécifique totale d'une poudre, la technique la plus pertinente et la plus largement disponible est celle de l'adsorption de gaz (bien qu'elle ne soit pas unique). Elle consiste à envoyer une dose connue d'adsorbable (le gaz) sur un échantillon de matériau (l'adsorbant). Un équilibre thermodynamique s'établit alors entre la phase gazeuse et la phase adsorbée. A une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante du gaz est une isotherme d'adsorption. Sa représentation graphique est caractéristique du couple adsorbant/adsorbable. La représentation graphique est appelée isotherme d'adsorption. La IUPAC (International Union of Pure Applied Chemistry) a défini différents types d'isothermes caractéristiques (les plus rencontrées) (figure 13 [75]). L'opération de désorption du gaz est souvent effectuée afin d'étudier la distribution en taille des pores. Les micropores ont des

tailles inférieures à 2 nm, les mésopores ont des tailles comprises entre 2 et 50 nm. Les macropores sont supérieurs à 50 nm.

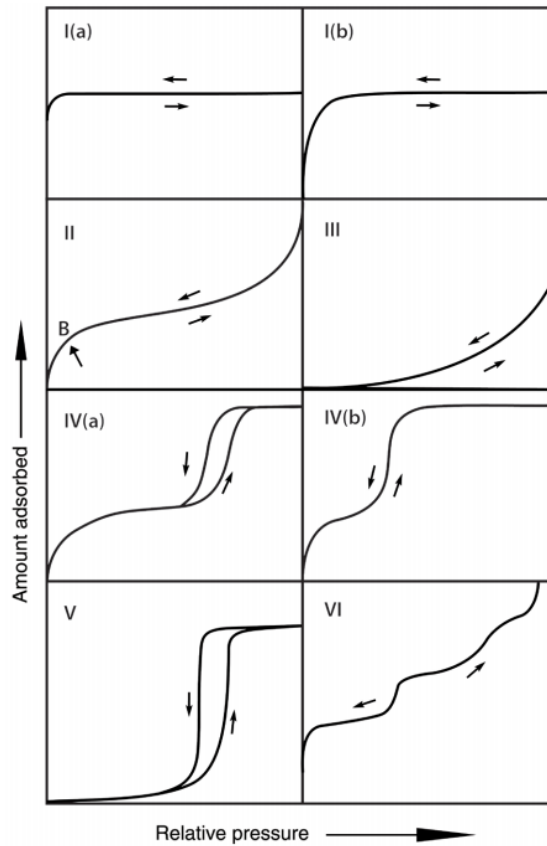


Figure 13 : Les différentes isothermes d'adsorption selon la classification IUPAC [75].

Une isotherme d'adsorption-désorption réversible est la signature de la présence de macropores, micropores ou l'absence de pores. La présence de mésopores fait souvent apparaître une hystérèse : la courbe d'adsorption ne se superpose pas à celle de désorption. Cela signifie qu'une même quantité de gaz désorbe à pression relative plus basse que celle qui a été nécessaire pour s'adsorber. Les isothermes réversibles de types I correspondent à des matériaux microporeux. Celles réversibles de type II correspondent à des échantillons non poreux ou macroporeux. Les isothermes non réversibles (hystérèse) de type IV correspondent à des échantillons mésoporeux. Les cas III et V correspondent à des isothermes d'adsorption d'eau sur des surfaces hydrophobes. L'isotherme de type VI correspond à un matériau pour lequel les couches de molécules adsorbées se forment les unes après les autres en raison de surfaces énergétiquement homogènes. Cette dernière reste une isotherme rare. Il est possible d'obtenir des isothermes d'adsorption composites, par exemple type III + II traduisant une structure à la fois macroporeuse et hydrophobe du matériau.

Pour calculer la surface spécifique totale A_t et en extraire une surface spécifique externe A_{Ex} à partir des isothermes, les modèles les plus utilisés sont :

- le modèle Brunauer Emmett et Teller (BET) qui permet de calculer la surface spécifique totale pour toutes les chimies de matériau selon la théorie de l'adsorption multimoléculaire (modèle le plus utilisé) [76].
- le modèle t-plot et ses pendants qui permettent d'extraire une surface spécifique externe, particulièrement utiles dans le cas des isothermes de microporeux [77].

Le schéma de la figure 14 illustre le principe de la mesure d'une A_t à partir de la théorie de l'adsorption multimoléculaire.

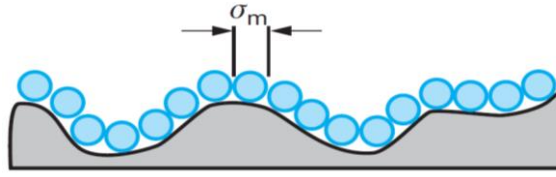


Figure 14 : Principe de calcul d'une aire spécifique à partir d'une monocouche de gaz adsorbé [5].

La surface des particules est recouverte d'une monocouche de molécules de l'adsorbable n_m^a (mol). Connaissant l'encombrement moléculaire σ_m (m^2) de la molécule d'adsorbable, il est alors possible de calculer la surface totale A_t (équation 9) rapportée à la masse de l'échantillon m_s (g) :

$$A_t \text{ (m}^2\text{/g)} = \frac{n_m^a}{m_s} \times N_a \times \sigma_m \quad (9)$$

Avec N_a le nombre d'Avogadro (mol^{-1}).

La méthode BET repose sur les hypothèses suivantes :

- un seul site d'adsorption par molécule.
- pas d'interaction entre deux molécules côte à côte sur la surface.
- les molécules adsorbées formant la monocouche deviennent des sites d'adsorption pour les suivantes et conduisent à une notion statistique de la couche monomoléculaire.

Partant de ces principes, il faut extraire le terme $\frac{n_m^a}{m_s}$ à partir de l'isotherme d'adsorption pour déterminer la surface spécifique totale.

Pour ce faire, il est nécessaire de retracer l'isotherme d'adsorption selon l'équation 10 :

$$\frac{P/P^\circ}{n^a \times (1 - P/P^\circ)} = \frac{1}{C n^a} + \left[\frac{C - 1}{C n^a} \right] (P/P^\circ) \quad (10)$$

La fonction affine de type $f(X) = aX + b$ avec $X = P/P^\circ$ la pression relative d'adsorbable, admet pour pente le terme $\left[\frac{C-1}{C n^a} \right]$ et pour ordonnée à l'origine le terme $\frac{1}{C n^a}$. n^a représente la quantité adsorbée à une pression relative P/P° donnée et C une constante.

Ainsi, la valeur de $\frac{n_m^a}{m_s}$ calculée à partir de la pente et de l'ordonnée est divisée par la masse d'échantillon m_s et l'on retrouve la surface spécifique totale en appliquant l'équation 10.

La cohérence des résultats de l'application du modèle BET peut se vérifier à l'aide de trois critères :

- la valeur de $\frac{n_m^a}{m_s}$ doit être comprise dans les valeurs expérimentales choisies pour appliquer le modèle.

- l'équation 10 peut être utilisée pour calculer à partir de la valeur du paramètre C, la valeur de la pression relative P/P° à laquelle la couche monomoléculaire doit théoriquement se former.
- Dans le domaine de l'équation 10, le terme $\frac{n^a}{m_s}(1 - P/P^\circ)$ augmente en même temps que P/P° .

Ces critères permettent de limiter le nombre de points expérimentaux non convenables dans le calcul. Le modèle permet de rendre compte d'une adsorption multimoléculaire dans le domaine des pressions relatives entre 0.05 et 0.35. Cette application est très robuste pour les isothermes de poudres non poreuses, macroporeuses (isotherme de type II) et mésoporeuses (isotherme de type IV), la surface spécifique totale calculée avec ce modèle correspondant à une surface spécifique externe puisque la présence de micropores étant négligeable, voire inexistante. Il est toujours possible de reporter en échelle logarithmique l'axe des abscisses d'une isotherme pour vérifier la présence des micropores qui se traduit par une augmentation importante de la quantité de gaz adsorbée aux très faibles pressions relatives (10^{-7} - 10^{-3} P/P°) comme montré sur la figure 15 [78].

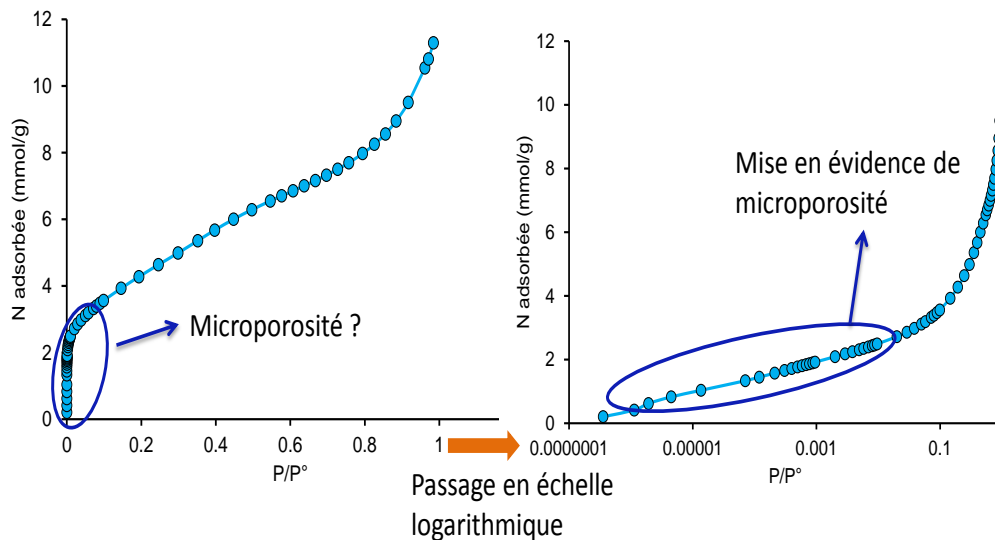


Figure 15 : Représentations graphiques (échelle linéaire à gauche et logarithmique à droite) d'une isotherme d'adsorption d'azote sur une poudre de TiO₂.

Dans le cas particulier où l'on obtiendrait une isotherme d'adsorption de type I, présentant un palier de saturation horizontal caractéristique du remplissage des micropores, l'adsorption multimoléculaire ne peut pas se produire et il est inutile d'appliquer le modèle BET pour calculer une surface spécifique externe [79]. Dans ces conditions, le domaine de pressions relatives dans lequel l'équation 9 peut s'appliquer est beaucoup trop restreint.

Pour déterminer la surface spécifique externe dans le cas des poudres microporeuses, le modèle t-plot est plus adapté [78]. Proposé par Lippens et de Boer [77], il consiste à comparer les épaisseurs t (notée « t » pour thickness en termes anglo-saxon) de la couche adsorbée de gaz à une pression relative d'équilibre donnée avec celle d'un solide connu comme étant non poreux et pris pour référence. À partir de l'isotherme d'adsorption de cette référence, on peut tracer la courbe donnant la variation de l'épaisseur t de la couche multimoléculaire en fonction de la pression relative d'équilibre. Cette courbe, est pratiquement la même pour un grand nombre d'oxydes non poreux d'où le nom de « courbe universelle ».

Une manière rapide de calculer la surface spécifique externe à partir de la méthode t-plot et de l'isotherme expérimentale est d'utiliser l'équation 11 proposée par Harkins et Jura [80] :

$$t \text{ (nm)} = \left(\frac{0.1399}{0.034 - \log \frac{P}{P^\circ}} \right)^{0.5} \quad (11)$$

Cette équation permet de représenter la variation de t en fonction de P/P° . On reporte ensuite les valeurs de la quantité adsorbée en fonction des valeurs de t incluant chaque P/P° de l'isotherme expérimentale. Cette équation est valable tant que P/P° ne dépasse pas 0.8.

Soulignons qu'une analyse robuste de ces résultats requiert d'avoir des données d'adsorption de qualité. Notamment, la préparation des échantillons de poudres avant l'analyse demande d'avoir dégazé les matériaux au préalable sous vide et assisté parfois de la température [5, 75]. En effet, les particules adsorbent naturellement à leur surface des molécules (eau, polluants de l'atmosphère...) qui peuvent engendrer une sous-estimation des quantités de gaz adsorbées et donc la valeur finale de la surface spécifique. Cette opération de préparation dure généralement plus de 12 heures, et presque tout autant pour l'analyse d'adsorption elle-même. La mise en œuvre de la VSSA n'est donc pas immédiate pour déterminer des surfaces spécifiques externes, mais elle reste bien documentée par rapport à d'autres méthodes de caractérisation. L'adsorption de gaz implique l'utilisation de modèles robustes, mis en œuvre depuis longtemps et relativement accessibles y compris pour les non spécialistes du domaine. Les instruments de mesure restent également moins onéreux que ceux de microscopie électronique. Le chapitre 4 détaillera davantage la partie expérimentale sur l'adsorption de gaz et les mesures effectuées qui sont ensuite traitées avec ces modèles.

2.1.4.2.3. Autres méthodes pour la mesure de surface spécifique des poudres

L'adsorption de gaz décrite dans le paragraphe précédent n'est pas la seule technique disponible pour mesurer des surfaces spécifiques. La surface des particules est un paramètre d'importance dans beaucoup de domaines scientifiques et ne concerne pas seulement des problématiques de réglementation comme expliqué par Tantra *et al* [81]. Notamment, les travaux de toxicologie portant sur les nanomatériaux nécessitent de caractériser les propriétés texturales des particules dans des milieux biologiques. Comme évoqué dans le chapitre précédent, la surface des particules s'avèrerait être la métrique pertinente pour établir des relations doses-effets dans ces travaux [24, 34, 35]. L'adsorption de gaz est adaptée pour les applications des poudres à l'état sec, mais reste limitée pour celles des colloïdes. En outre, les particules dispersées dans une phase liquide peuvent s'entourer de différents éléments (ions, protéines, ...) formant ce que l'on appelle une *corona* autour de la surface solide, qui représente une « nouvelle surface externe » (la surface solide des particules et les éléments adsorbés).

Très récemment, la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) a été explorée pour mesurer la surface spécifique des particules en suspension [82]. La RMN repose sur la mesure du temps de relaxation des particules en suspension dans un solvant soumises à un champ magnétique. La mesure prend quelques secondes et un traitement du signal RMN permet de recalculer une surface spécifique externe. A ce jour, on répertorie un seul appareil breveté spécifiquement dédié à la mesure de surface spécifique par RMN (Acorn Area[®] [83, 84]).

Cette approche de RMN pour la mesure de surface spécifique reste toutefois peu étudiée. Un travail doit se poursuivre sur plusieurs aspects notamment :

- la comparaison de surfaces spécifiques de particules en suspension mesurées par RMN avec celles de poudres mesurées par adsorption de gaz.

- l'influence des divers paramètres de mesures RMN sur les résultats : chimie des particules, protocole de préparation des échantillons...
- la distinction entre les surfaces spécifiques externe et interne par RMN (pour les poudres microporeuses, cette distinction peut s'avérer essentielle selon les applications).

Une autre alternative repose sur l'analyse d'images de microscopie électronique en transmission (TEM), telle que proposée par Bau *et al* [85]. Elle consiste à déterminer une surface spécifique à partir de la mesure de diamètre équivalent de surface projetée. Cette approche a montré une bonne corrélation avec la mesure de surface spécifique par la méthode d'adsorption de gaz et l'application du modèle BET pour les poudres étudiées (Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , Fe_3O_4 et Fe_2O_3). Cependant, l'approche ne contribue pas à notre étude car nous recherchons à mesurer des surfaces spécifiques externes pour déterminer une VSSA, sans utiliser la microscopie électronique, et comparer ce critère par rapport à celui de la distribution en taille des particules pour le repérage des nanomatériaux.

2.1.4.2.4. La densité des poudres

La densité des matériaux est le second paramètre intervenant dans le calcul de la VSSA (équation 2). La densité du matériau à intégrer dans la détermination de la VSSA est restée jusqu'à récemment assez confuse. En effet, il existe de nombreuses définitions de la densité de poudres : densité du matériau (ou vraie), densité apparente (ou bulk ou encore vrac), densité effective... Deux de ces expressions intègrent notre thématique de recherche : la densité du matériau (détermination de la VSSA) et la densité bulk. Nous allons expliquer ci-après ces deux termes.

On rappelle que le terme de densité est un abus de langage^f. On devrait parler de masse volumique car la densité renvoie au rapport d'une masse volumique donnée sur une masse volumique de référence. Néanmoins, par commodité nous parlerons de densité pour évoquer la masse volumique du matériau (ou masse volumique vraie) et la masse volumique apparente dans la suite de ce manuscrit.

La **densité du matériau** constitutif d'une poudre (ou densité vraie, ou skeletal en terme anglo-saxon) ρ_{poudre} correspond au ratio de la masse m (kg) de l'ensemble des atomes composant les particules solides sur le volume V (m^3) formé par l'arrangement de ces atomes dans l'espace comme décrit par l'équation 12 :

$$\rho_{\text{poudre}} (\text{kg}/\text{m}^3) = \frac{\sum m_i}{\sum V_i} = \frac{m}{V} \quad (12)$$

Avec m_i la masse de la $i^{\text{ème}}$ particule solide composant la poudre et V_i son volume, m et V étant respectivement les sommes de ces masses et volumes de particules primaires. L'unité pratique de la densité de manière générale est le g/cm^3 , dimension que nous adopterons par la suite. Cette densité, qui s'intègre dans le calcul de la VSSA, tient compte de la chimie du matériau et également de sa structure cristalline.

La méthode la plus robuste à ce jour pour mesurer la densité vraie est la pycnométrie gaz, et en particulier la pycnométrie hélium selon un corpus de connaissances [86-90]. Elle repose sur un principe assez similaire à celui de l'adsorption de gaz. Des molécules de gaz sont injectées à une pression initiale dans une cellule de mesure de volume connu contenant une masse de poudre, connue elle aussi. Le gaz pénètre la porosité de la poudre et une seconde mesure de pression est effectuée. La différence de pression mesurée permet de retrouver le volume occupé par les particules solides dans la cellule (via la loi des gaz parfaits) en comparant avec le volume d'une cellule de référence. Cette méthode requiert

^f En anglais, *density* renvoie à la fois aux termes français « densité » et « masse volumique ». Aujourd'hui, on tend de plus en plus à adopter la terminologie anglaise et ne conserver qu'un seul terme pour désigner la masse volumique : densité.

également de travailler avec des échantillons de poudres exempts de molécules adsorbées à la surface des particules.

Le chapitre 4 détaillera davantage la technique de la pycnométrie hélium pour la mesure de cette densité.

La **densité bulk** (apparente) de poudre ρ_{bulk} correspond au ratio d'une masse **versée** de poudre m_{bulk} sur le volume V_{bulk} qu'elle occupe dans un contenant (équation 13) :

$$\rho_{bulk}(g/cm^3) = \frac{m_{bulk}}{V_{bulk}} \quad (13)$$

Cette densité intègre à la fois les volumes des particules constituantes et les volumes de vides inter-particulaires. Le volume V_{bulk} est donc plus important que le volume V de l'ensemble des particules constituantes pleines en raison de la contribution des vides inter-particulaires au volume global. La mesure de cette densité est très opérateur-dépendante, notamment parce qu'elle requiert beaucoup de minutie (**la poudre ne doit pas être tassée** dans le volume). Généralement, la densité bulk se détermine par méthode gravimétrique [86]. Il existe aussi sur le marché plusieurs dispositifs qui permettent de tasser la poudre suite à une série de secousses avec un système vibrant ou une pression exercée via un piston sur le matériau. Les densités mesurées dans ces cas ne sont plus des densités bulk mais des densités que l'on dénomme communément densité « tapped » (densité tassée ρ_{tapped}).

L'expression « bulk density » était utilisée notamment dans la proposition de la VSSA par Kreyling *et al* [63], et la Commission Européenne n'a pas spécifié les termes inhérents à la densité pour la détermination de la VSSA dans sa définition relative aux nanomatériaux. Pourtant, la densité bulk ne reflète pas la densité des particules solides puisqu'elle intègre la porosité. C'est au travers des différentes discussions sur le paramètre VSSA que ce terme s'est peu à peu clarifié sans pour autant mener à des recommandations officielles pour les procédures expérimentales. La densité bulk est un anglicisme que nous avons choisi d'adopter dans la suite de ce travail. Elle sera un élément important sur la partie de notre étude relative à la caractérisation des aérosols car, comme nous le verrons dans la troisième partie de ce chapitre, elle pourrait potentiellement être liée à la pulvérulence des poudres.

2.2. La caractérisation des aérosols de poudres émis au travers des méthodes de dustiness

Nous rappelons tout d'abord qu'un aérosol désigne une assemblée de particules solides ou liquides en suspension dans un milieu gazeux et présentant une vitesse de chute négligeable permettant dès lors de les observer ou de les mesurer [91].

Nous présentons dans cette partie, l'état de l'art relatif aux méthodes de dustiness qui font l'objet de nos second et troisième objectifs de travail.

2.2.1. Les générateurs d'aérosols

Dans le domaine de la science des aérosols, il existe de nombreux dispositifs permettant de générer des aérosols, et une grande variété d'instruments ont ainsi été développés ces dernières décennies et sont reportés dans la littérature [92, 93, 94, 95]. Certains d'entre eux sont disponibles commercialement alors que d'autres sont restés à l'état de prototypes, et ne sont donc accessibles que dans certains laboratoires. On distingue généralement deux grandes familles de générateurs d'aérosols :

- les générateurs d'aérosols liquides.
- les générateurs d'aérosols solides.

Il existe plusieurs procédés de génération : nébulisation, atomisation, évaporation/condensation, (électro-)spray, fluidisation, venturi, brosse tournante, pour n'en citer que quelques-uns. Des aérosols monodispersés ou polydispersés peuvent être produits, à des niveaux de concentrations (en nombre ou en masse) très variables. Ces aérosols peuvent être composés de particules de différentes natures chimiques (organiques, inorganiques, métalliques...) ou constituées en tout ou partie de micro-organismes (virus, bactéries, moisissures...). Ces particules peuvent avoir également différentes tailles et morphologies. On associe parfois à ces générateurs des instruments complémentaires permettant de faire une sélection suivant la taille (sur des principes électriques, inertiels etc.). Le choix d'un générateur va dépendre principalement de l'objectif du travail de recherche et de l'aérosol d'essai recherché. Un générateur d'aérosol monodispersé produisant un aérosol d'essai composé des particules liquides ou solides pourrait être choisi par exemple, pour des travaux portant sur l'étude des performances de collecte d'un impacteur en cascade (instrument mesurant la distribution granulométrique des aérosols). Un générateur d'aérosol polydispersé de poudre pourrait par contre être sélectionné pour produire un aérosol d'essai dans le cadre de travaux en toxicologie expérimentale par inhalation, ou bien dans celui d'études portant sur le colmatage de filtres.

Les dispositifs dits de « dustiness » (pulvéulence) se distinguent des générateurs d'aérosols à plusieurs titres. Tout d'abord, ce sont des dispositifs que l'on pourrait qualifier « d'intégrés » puisqu'ils se composent à la fois d'une partie « génération » pouvant être donc assimilée à un générateur d'aérosol, et d'une partie qui comprend une ligne de prélèvement et un système de mesure. Ces deux parties indissociables composent le dispositif de « dustiness ». La partie « génération » a pour objectif de produire non pas un aérosol d'essai, comme c'est le cas des générateurs évoqués ci-avant, mais un aérosol simulant *a priori* un processus de génération donnant lieu à une exposition par inhalation (e.g une manipulation d'une poudre, un versement d'un sac, l'utilisation d'une soufflette air comprimé...). Même si ce dernier point, comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre, est encore loin d'avoir fait l'objet d'études expérimentales robustes, ce principe de « simulation » est un concept de base des méthodes de dustiness. En outre, la caractérisation des aérosols produits dans ces dispositifs repose sur des références utilisées en santé au travail, notamment les conventions inhalable, thoracique ou alvéolaire [96]. Enfin, les données produites à l'aide des méthodes de dustiness sont amenées à être partagées et utilisées par un plus grand nombre dans un objectif d'évaluation ou de prévention des risques professionnels. Il est donc primordial que ces méthodes soient développées suivant un processus d'harmonisation et de recherche de consensus entre différentes parties prenantes, par exemple dans un cadre de normalisation internationale. Néanmoins, ces méthodes de « dustiness » ne sont pas figées dans le temps, et il est essentiel, dans un objectif d'amélioration constante de la qualité des résultats, qu'elles puissent faire régulièrement l'objet de réévaluations, d'exercices d'inter-comparaisons...

Pour résumer la définition précédente, la figure 16 est un schéma illustrant le concept d'une méthode de dustiness.

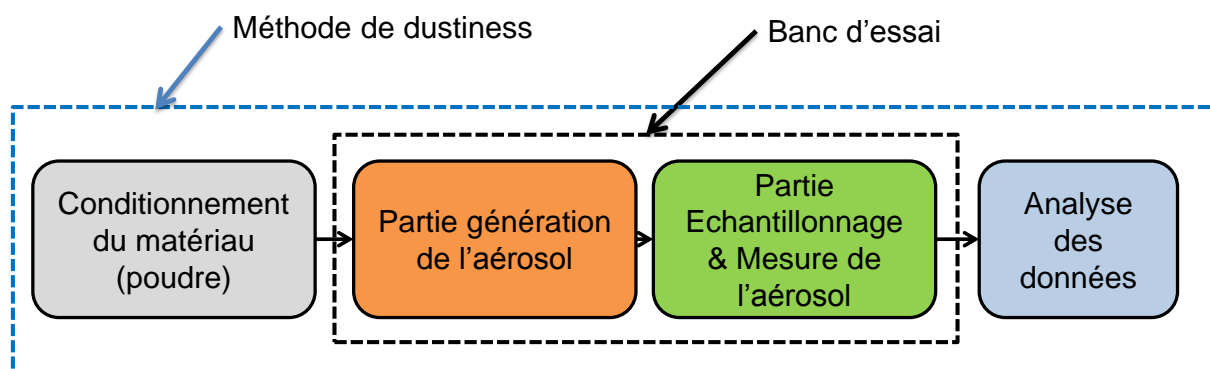


Figure 16 : Schéma du principe d'une méthode de dustiness.

Le matériau (poudre) utilisé pour l'expérimentation est conditionné avant d'intégrer une partie « banc d'essai » composée d'une section « génération » de l'aérosol et d'une section « échantillonnage, mesure » de l'aérosol. Le conditionnement du matériau, la génération de l'aérosol et son échantillonnage suivent des procédures précises, et le banc d'essai répond à une géométrie propre à la méthode. La dernière partie concerne l'analyse des données produites, qui est spécifique aux dispositifs de prélèvement et aux instruments de métrologie utilisés dans le banc d'essai. Cet ensemble forme le concept d'une méthode de dustiness. Un générateur d'aérosol n'est donc pas assimilable à un dispositif de « dustiness » ; il ne peut être décrété comme tel sans une démarche d'harmonisation associant plusieurs acteurs du domaine de la métrologie des aérosols appliquée à la santé au travail.

2.2.2. Les méthodes de dustiness : panorama des mises en œuvre

2.2.2.1. Introduction

La pulvérulence de poudres, « dustiness » en terme anglo-saxon, désigne la capacité qu'a une substance à émettre un aérosol lorsqu'elle est manipulée [97]. Il est important de préciser que la pulvérulence n'est pas une propriété physico-chimique intrinsèque d'une poudre mais une caractéristique qui dépend de nombreux paramètres liés au matériau et à la méthode de dustiness elle-même, comme nous le verrons plus loin dans ce paragraphe.

Traditionnellement, la pulvérulence est reportée sous forme d'indice en mg/kg de poudre utilisée dans une méthode. Elle représente la masse de particules émises (en mg) lors du processus simulé par la méthode pour une quantité de poudre donnée (en kg). Les indices de pulvérulence avec la métrique masse, déterminés par gravimétrie sur les supports de prélèvement des aérosols, sont indiqués dans l'une des trois conventions d'échantillonnage des aérosols (inhalable, thoracique et alvéolaire) pour le mesurage des expositions sur les lieux de travail.

La norme EN 481 [96] définit trois conventions d'échantillonnage des aérosols et trois fractions dans le cadre de la problématique santé-travail.

La **convention inhalable** correspond à la probabilité moyenne de pénétration des particules dans les voies respiratoires à travers le nez et la bouche pendant l'inhalation. Cette convention est généralement utilisée pour évaluer les risques liés aux substances toxiques dans les fluides biologiques (salive, mucus...) capables de franchir rapidement les parois et de se retrouver dans le sang. La **fraction inhalable** correspond à la fraction d'un

aérosol constitué d'un pourcentage I (D_{ae}) des particules de l'aérosol initial défini par l'équation 14 :

$$I(D_{ae}) = 50 + [1 + e^{-0.06D_{ae}}] \text{ pour } D_{ae} \leq 100 \mu\text{m} \quad (14)$$

D_{ae} désigne le diamètre équivalent aérodynamique des particules. C'est le diamètre équivalent en vitesse limite de chute des particules. Ce principe est illustré sur la figure 17.

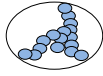
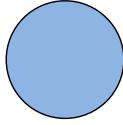
	<u>Particule Réelle</u>	<u>Diamètre Aérodynamique</u>
		
V_s	= 0.22 cm/s	= 0.22 cm/s
d	= app.3-5 μm	= 8.6 μm
ρ	= 4 g/cm ³	= 1 g/cm ³

Figure 17 : Illustration des diamètres réels et aérodynamiques des particules d'un aérosol.

Le diamètre aérodynamique est défini comme le diamètre d'une sphère de densité unitaire dont la vitesse limite de chute V_s en air calme est identique à celle de la particule réelle dans les mêmes conditions de pression, température et humidité de l'air. Ce diamètre intègre donc à la fois la densité de la particule réelle, sa forme et sa taille (d).

La **convention thoracique** correspond à la probabilité moyenne de pénétration des particules inhalées au-delà du larynx, c'est-à-dire dans les voies trachéo-bronchiques et dans le poumon profond. Cette convention est généralement envisagée pour les cas où le transfert des substances toxiques vers le sang à travers la paroi bronchique n'est pas négligeable, et lorsque les voies trachéo-bronchiques constituent une cible potentielle. La **fraction thoracique** correspond à une sous-fraction de la fraction inhalable définie par une distribution en taille des particules log-normale cumulée décroissante dont le D_{ae} médian est de 11.64 μm et l'écart-type géométrique de 1.5. Du fait de sa définition, le diamètre de coupure de la fraction thoracique d'un aérosol (le diamètre pour lequel la probabilité de pénétration est supérieure à 50%) est de 10 μm .

La **convention alvéolaire** correspond à la probabilité moyenne de pénétration des particules inhalées dans les bronchioles et les alvéoles pulmonaires. Cette convention s'adresse particulièrement à des substances toxiques très peu solubles dans les fluides biologiques respiratoires et qui peuvent diffuser lentement dans le sang. La **fraction alvéolaire** correspond à une sous-fraction de la fraction inhalable définie par une distribution en taille des particules log-normale cumulée décroissante dont le D_{ae} médian est de 4.25 μm et l'écart-type géométrique de 1.5. Du fait de sa définition, le diamètre de coupure de la fraction alvéolaire d'un aérosol (le diamètre pour lequel la probabilité de pénétration est supérieure à 50%) est de 4 μm .

Les conventions citées ci-dessus sont représentées sur le graphique de la figure 18.

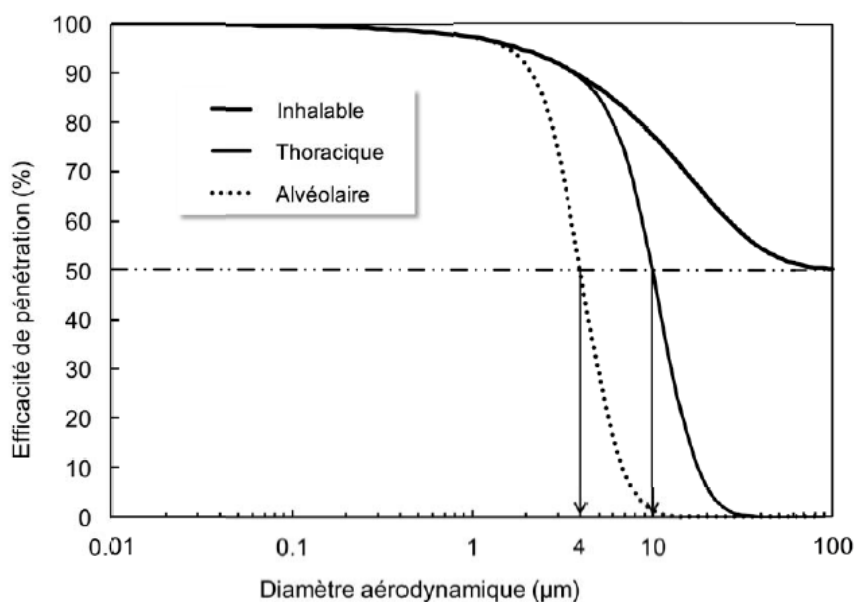


Figure 18 : Courbes conventionnelles définissant la fraction inhalable, thoracique et alvéolaire d'un aérosol en fonction du diamètre aérodynamique des particules [96].

Face au développement des nanomatériaux et à leurs présence de plus en plus importante sur les lieux de travail, le besoin de diffuser davantage des méthodes de dustiness standardisées est manifeste. Il existe depuis 2006, deux méthodes de dustiness faisant l'objet de la norme EN 15051 [98] : le tambour rotatif (RD) (EN 15051-2 [99]) et la chute continue (CD) (EN 15051-3 [100]). Le tambour rotatif vise à simuler des opérations répétitives de brassage ou d'agitation de poudre tandis que la chute continue reproduit plutôt des situations de déversements continus de poudres. Pour ces deux méthodes, on peut raisonnablement affirmer que les poudres ne subissent pas de stress mécanique important, bien qu'il n'existe pas d'étude à ce jour l'ayant démontré. Pour des facilités de communication et d'utilisation des résultats, la norme EN 15051 spécifie quatre catégories d'indices de pulvéulence en masse dont nous donnons un exemple dans le tableau 13 pour la méthode RD (un classement existe également pour la méthode CD avec les mêmes catégories mais pour des niveaux d'indices différents).

Tableau 13 : Classification de la pulvéulence pour la méthode du tambour rotatif [99].

Catégorie de pulvéulence	Indice fraction inhalable (mg/kg)	Indice fraction thoracique (mg/kg)	Indice fraction alvéolaire (mg/kg)
Très faible	< 300	< 80	< 10
Faible	300 à 650	80 à 300	10 à 60
Modérée	650 à 3000	300 à 1000	60 à 210
Haute	> 3000	> 1000	> 210

Si ces catégories donnent une bonne visualisation globale des potentiels d'émissions des poudres notamment microniques, plusieurs travaux montrent que pour des poudres fines de mêmes natures, les indices de pulvéulence sont différents pour une méthode donnée [101-103]. Les données de dustiness sont d'une grande importance pour mettre en œuvre des mesures préventives, mais les résultats de ces travaux remettent notablement en question la pertinence de la seule mesure des indices de pulvéulence avec la métrique masse. En outre, sachant que les plus fines particules se déposent préférentiellement dans les zones

profondes de l'arbre respiratoire, et que la surface développée est une métrique s'avérant de plus en plus pertinente pour établir des relations doses-effets dans les travaux de toxicologie, l'intégration de ces éléments est devenue nécessaire dans l'évolution des méthodes de dustiness pour des applications en santé travail.

En réponse à ces requis nouveaux, des études récentes ont déjà visé à proposer soit des modifications des méthodes de l'EN 15051, soit de nouvelles méthodes pour notamment :

- proposer des dispositifs utilisant moins de matière (quelques mg à quelques g) [102, 103, 104].
- développer des bancs d'essais moins volumineux, utilisables dans des sorbonnes de laboratoire [102, 105].
- développer des méthodes de dustiness simulant des procédés donnant davantage d'énergie aux poudres pour la mise en suspension, décrivant alors des scénarii accidentels (déversement incontrôlé de poudres) [103].

L'inclusion de la mesure en temps réel et de la métrique nombre permet par ailleurs de développer de nouvelles procédures d'analyses et d'utilisation des données pour faciliter l'évaluation des risques au poste de travail [101, 106]. Malgré tout, le manque d'une approche harmonisée pour les mesures de dustiness concernant les procédures expérimentales, les métriques, l'analyse des données et leur report, limite sévèrement la comparaison des méthodes, et par conséquent, celle des matériaux utilisés.

Dans ce contexte, un projet européen de recherche prénormative a été initié (CEN DUSTINANO [107]) afin de développer et d'harmoniser les activités en lien avec les nanomatériaux et les nanotechnologies incluant notamment la mesure de la pulvérulence.

Nous présentons dans les paragraphes suivants les systèmes de « génération » d'aérosols des quatre méthodes de dustiness considérées dans le projet cité ci-avant sur la base des informations recueillies dans la littérature [108].

2.2.2.2. Méthodes du tambour rotatif (RD) et du petit tambour rotatif (SRD)

La méthode du tambour rotatif décrite initialement dans la norme EN 15051-2 [99] permet de mesurer un indice de pulvérulence en masse dans les trois fractions conventionnelles (inhalable, thoracique et alvéolaire). Le projet européen CEN DUSTINANO a proposé dans le cadre de l'harmonisation des méthodes de dustiness de mettre en œuvre la méthode du tambour rotatif avec notamment une ligne d'échantillonnage nouvelle permettant la mesure de l'indice de pulvérulence en nombre en fraction alvéolaire et la distribution granulométrique des aérosols. Il est toujours possible de mesurer les trois fractions conventionnelles avec le tambour rotatif en modifiant la ligne d'échantillonnage en conséquence [109, 110].

Une version réduite du tambour rotatif (le petit tambour rotatif) initialement proposée par Schneider et Jensen [102] co-existe désormais avec la première méthode [111]. Les figures 19 et 20 présentent respectivement les schémas des systèmes de génération d'aérosols du tambour rotatif et du petit tambour rotatif disponibles à l'INRS, ainsi qu'une photographie de chaque banc d'essai. Le tableau 14 compare quelques caractéristiques géométriques et aérauliques des deux tambours.

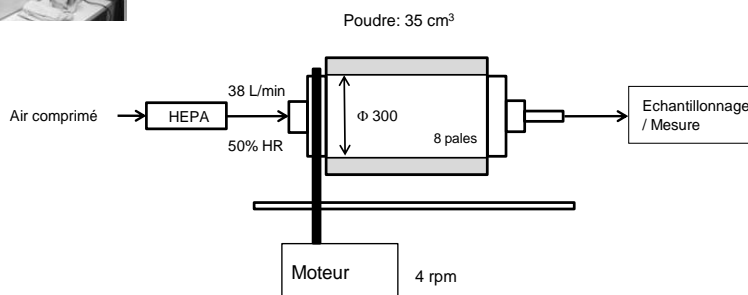


Figure 19 : Schéma du dispositif de génération d'aérosols de la méthode de dustiness du tambour rotatif (RD).

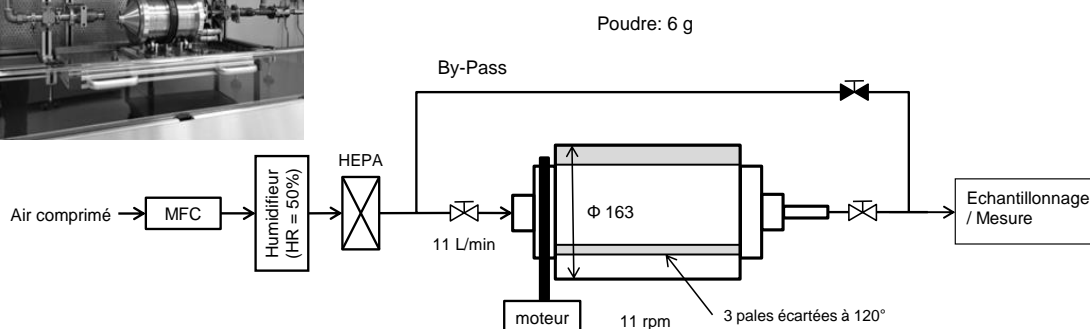


Figure 20 : Schéma du dispositif de génération d'aérosols de la méthode de dustiness du petit tambour rotatif (SRD).

Le tambour rotatif consiste en un cylindre horizontal de diamètre interne 300 mm équipé de cônes terminaux, le tout en acier inoxydable. Des pales sont réparties dans l'ensemble du cylindre selon l'axe horizontal. Lors d'une expérience de dustiness avec ce système, le corps du tambour contenant 35 cm³ de poudre est mis en rotation à 4 tr/min (rpm) pendant 60 s après une rotation initiale sans prélèvement pendant 5 s, puis arrêté. L'aérosol est prélevé durant 10 minutes, incluant la période d'agitation de la poudre. Les pales permettent la levée et la chute répétitive de la poudre au fur et à mesure de la rotation. L'aérosol créé est transporté vers la ligne d'échantillonnage connectée en sortie du dispositif de génération au débit de 38 L/min. Pour déterminer les indices de pulvérulence en masse dans la version de l'EN 15051-2, deux mousses métalliques de porosités spécifiques au prélèvement des différentes fractions sont placées en série à la sortie du tambour, suivies d'un filtre terminal. Dans la nouvelle version, un compteur de noyau de condensation (CNC) ainsi qu'un impacteur en cascade basse pression à mesure électrique (ELPI) placés dans la ligne d'échantillonnage permettent de déterminer respectivement la concentration en nombre (indice de pulvérulence en nombre) et la distribution granulométrique de l'aérosol. Un cyclone GK2.69 équipé d'un médium de collecte (filtre type PVC ou Téflon® (PTFE)) est

utilisé dans cette même ligne de prélèvement pour échantillonner la fraction alvéolaire de l'aérosol (indice de pulvéulence en masse). La nouvelle version propose aussi de prélever les particules émises sur des grilles de microscopie électronique afin de caractériser leur morphologie.

Tableau 14 : Comparaison des dispositifs de générations d'aérosols des méthodes de dustiness RD et SRD.

Caractéristique	RD	SRD
Diamètre interne (mm)	300	163
Volume total (l)	38	5.7
Nombres de pales et dimensions (L x l) (mm)	8 (230 x 25)	3 (225 x 20) Ecartées de 120°
Vitesse de rotation (rpm)	4	11
Débit d'air entrant (L/min)	38	11
Présence d'un by-pass	NON	OUI

Concernant la méthode du petit tambour rotatif, celle-ci est présentée comme plus pratique que le grand tambour car elle nécessite *a priori* moins de poudre à utiliser (2 à 6 g versus un volume de 35 cm³ pour le grand tambour), limitant de fait les expositions des opérateurs en charge des essais. Les dimensions réduites du petit tambour permettent aussi de l'installer sous une sorbonne de laboratoire. Cette « version réduite » du tambour rotatif consiste en un cylindre horizontal en acier inoxydable de diamètre interne de 163 mm équipé de cônes terminaux. Dans cette version, trois pales sont positionnées dans le cylindre et écartées de 120° chacune. La procédure d'échantillonnage utilise le même parc métrologique que la nouvelle version du tambour rotatif, avec la même procédure de mise en suspension de la poudre [111].

Les dimensions des tambours sont telles que la vitesse d'air (~ 0,9 cm/s) et le nombre total de chute au cours de l'essai (32 chutes) soient identiques pour les deux dispositifs. Pour les deux tambours, l'aérosol crée au cours des multiples chutes est transféré par de l'air filtré et conditionné en humidité (50% ± 5) vers la ligne d'échantillonnage. Le by-pass présent dans le petit tambour permet de maintenir le taux d'humidité de l'air constant dans la ligne de prélèvement en dehors des périodes d'essais. Pour des raisons de géométrie, un by-pass n'a pas été envisagé sur le grand tambour.

2.2.2.3. Méthode de la chute continue (CD)

La chute continue initialement décrite dans la norme EN 15051-3 [100] permet de mesurer un indice de pulvéulence en masse en fractions inhalable et alvéolaire. La figure 21 est un schéma du dispositif de la chute continue disponible à l'IGF (Allemagne) et une photographie associée.

La chute continue met en œuvre un cylindre vertical statique en acier inoxydable de 80 cm de hauteur et de diamètre interne 150 mm. Un air ascendant (taux d'humidité contrôlé 50% ± 5) traverse la colonne avec une vitesse d'air de 0.053 cm/s. Un système

d'alimentation positionné en haut du cylindre permet de déverser la poudre dans la colonne à un débit de chute variant de 3 g/min à 300 g/min. Un réceptacle en acier inoxydable situé en fond de cylindre permet de récupérer le produit.

Un essai de dustiness avec la chute continue consiste à déverser un total d'environ 500 g de poudre au débit de chute fixé pendant 10 minutes. L'aérosol est prélevé en différents points le long de l'axe vertical du cylindre sur des échantillonneurs spécifiques aux conventions inhalable et alvéolaire équipés de filtres afin de déterminer les indices de pulvérulence en masse.

Dans la nouvelle version, la procédure expérimentale a été peu modifiée par rapport à la précédente pour caractériser la pulvérulence de nanomatériaux [112, 113]. En revanche, la ligne d'échantillonnage a subi plusieurs adaptations pour l'intégration de la métrologie en temps réel (concentration en nombre et distribution granulométrique).

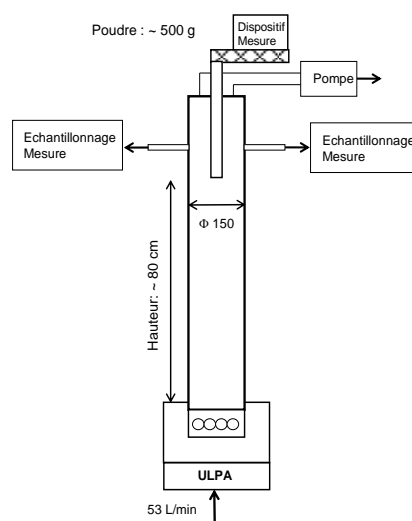


Figure 21 : Schéma du dispositif de génération d'aérosols de la méthode de dustiness de la chute continue (CD).

2.2.2.4. Méthode du vortex shaker (VS)

La méthode vortex shaker est une méthode de dustiness plus récente en regard des méthodes conventionnelles déjà existantes. Le concept a été initialement développé il y a plus de quinze ans par Baron *et al* [114] pour caractériser des aérosols de nanotubes de carbone mono paroi. Plus tard, Ogura *et al* [115] ont repris ce concept pour étudier des aérosols de nanomatériaux (oxydes métalliques, nanotubes de carbone). Cette méthode a été reprise depuis pour caractériser des aérosols de nanopoudres ou autres matériaux pulvérulents principalement dans un contexte santé-travail [116-120].

La figure 22 est un schéma associé à une photographie du banc d'essai vortex shaker disponible à l'INRS. Le vortex shaker est une méthode dans laquelle le mécanisme d'agitation (vibration) couplé à un balayage de la poudre sous un flux d'air, entraîne la mise en suspension des particules. La méthode VS simule des opérations ou procédés de type, nettoyage de poste, vibration durant un transport de poudres mais aussi des situations accidentelles avec la production non intentionnelle d'aérosols de poudres.

Dans la méthode VS, le dispositif de génération de l'aérosol est un tube cylindrique en acier inoxydable de volume 102 cm^3 et de diamètre interne 31 mm continuellement agité selon un mouvement orbital d'amplitude 6 mm grâce à un moteur vortex. Un volume de 0.5 cm^3 de poudre est utilisé pour chaque essai avec cette méthode. Lors d'un essai standard de

dustiness, le cylindre est mis en rotation à 1800 tr/min (rpm) pendant 65 s pour une durée totale d'échantillonnage de l'aérosol de 10 minutes.

De l'air filtré et contrôlé en humidité ($50\% \pm 5$) traverse le cylindre à un débit de 4.2 L/min^9 et transfère l'aérosol généré à l'intérieur du contenant vers la ligne d'échantillonnage connectée en sortie du système de génération. Cette ligne d'échantillonnage est composée des mêmes dispositifs que ceux évoqués précédemment dans les autres méthodes. Un système de by-pass permet de maintenir le taux d'humidité de l'air constant lors du chargement de la poudre dans le cylindre par l'opérateur, à l'instar de la méthode du petit tambour rotatif. Cette méthode permet de déterminer des indices de pulvérulence avec les métriques masse et nombre en fraction alvéolaire, et aussi la distribution granulométrique des aérosols.

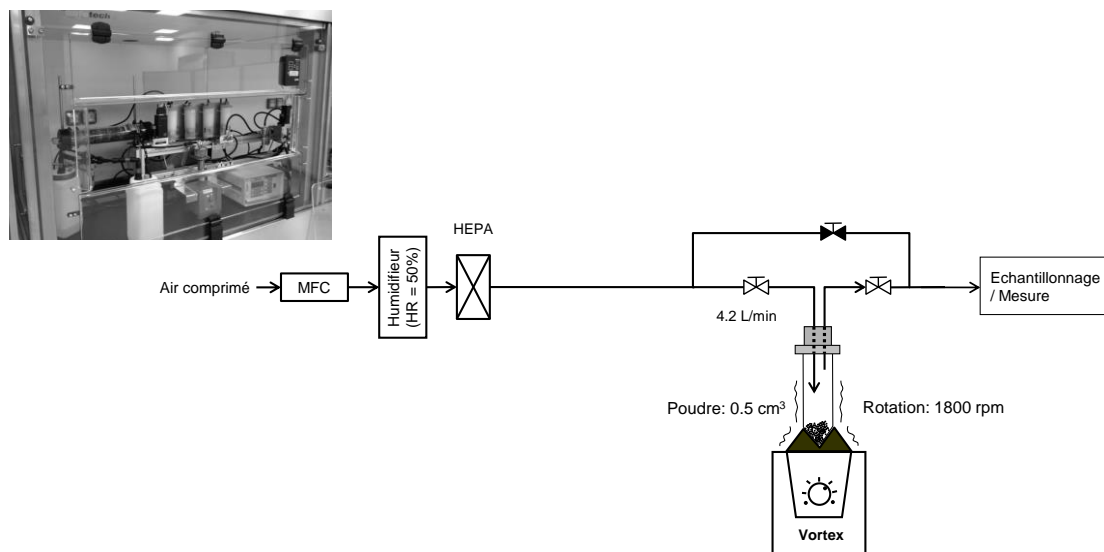


Figure 22 : Schéma du dispositif de génération d'aérosols de la méthode de dustiness vortex shaker (VS).

La figure 23 illustre la répartition géographique des quatre méthodes de dustiness décrites ci-avant disponibles en Europe.

La France est le pays qui possède trois des quatre méthodes : RD, SRD disponibles à l'INRS et le VS disponibles à l'INRS et au Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives (CEA) dans la configuration décrite sur la figure 22. L'Institut National de l'Environnement Industriel et des RISques (INERIS) possède également une méthode équivalente au vortex shaker mais dans une configuration différente. Dans le reste de l'Europe, les méthodes s'utilisent au sein d'instituts homologues à l'INRS : HSL au Royaume-Uni, IGF en Allemagne, TNO au Pays-Bas, NRCWE au Danemark et le CIOP en Pologne. L'entreprise BASF, l'Institut de Médecine en Ecosse (IOM) et le centre de recherche espagnol sur les céramiques (AICE) se distinguent avec un petit tambour rotatif, un tambour rotatif et la chute continue respectivement. Dans le monde, le tambour rotatif est disponible également au NIOSH.

Cette répartition montre l'essor du sujet dustiness dans le contexte santé-travail. Le nombre d'études en lien avec cette problématique ne tendra pas à décroître dans les années à venir d'après les considérations récentes des instances réglementaires et des secteurs

⁹ La configuration décrite ici est relative à celle du projet de norme [121]. Une autre version du banc VS a été utilisée dans le projet CEN DUSTINANO et utilisait un débit de 8.4 L/min qui s'est avéré une source de difficultés techniques, également pour l'analyse des résultats (comparaison des données difficiles).

industriels, à l'image de celui des cosmétiques vis-à-vis de l'intégration de ces méthodes pour l'évaluation des risques [122-124].

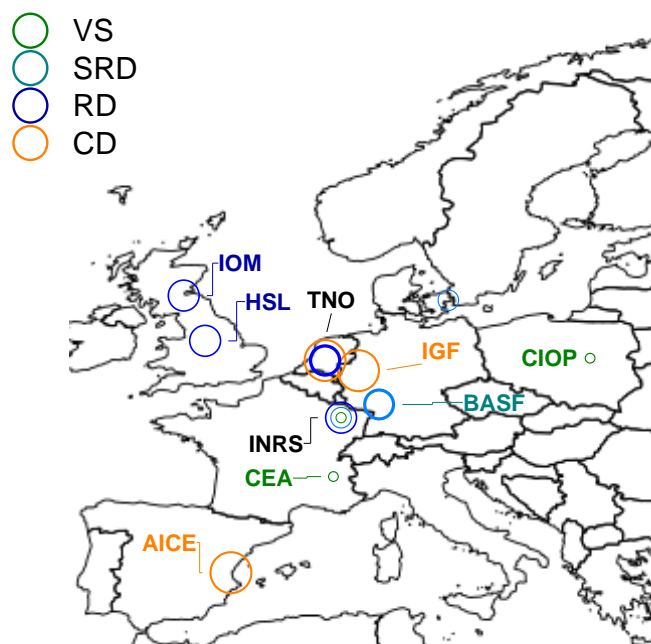


Figure 23 : Cartographie des méthodes de dustiness utilisées en Europe, telles que décrites dans les figures 19 à 22.

2.2.2.5. Autres méthodes de dustiness

Le NIOSH a développé une méthode de dustiness unique dite "Venturi method" [125]. Elle est basée sur l'effet Venturi (formation d'une dépression dans une zone où les particules de fluides sont accélérées) pour mettre les poudres en suspension (figure 24) (5 mg de matière environ). Le matériau est déposé dans un injecteur et dispersé en 1.5 s dans une enceinte en plexiglas de volume 5.7 L. La structure du dispositif permet d'obtenir une vitesse d'air au niveau de l'injecteur d'environ 70 m/s. L'aérosol émis est transporté dans l'enceinte à un débit d'air de 6.2 L/min. A l'origine, ce dispositif était utilisé pour mesurer la pulvérulence de poudres pharmaceutiques dont la taille des particules constituantes est plutôt de l'ordre du micromètre. Depuis, cette méthode a été étendue aux nanopoudres [103] mais elle n'est pas normalisée. A l'instar des méthodes précédemment présentées, une ligne d'échantillonnage permet de caractériser l'aérosol prélevé en termes d'indice de pulvérulence en masse en fraction alvéolaire et la distribution granulométrique des aérosols.

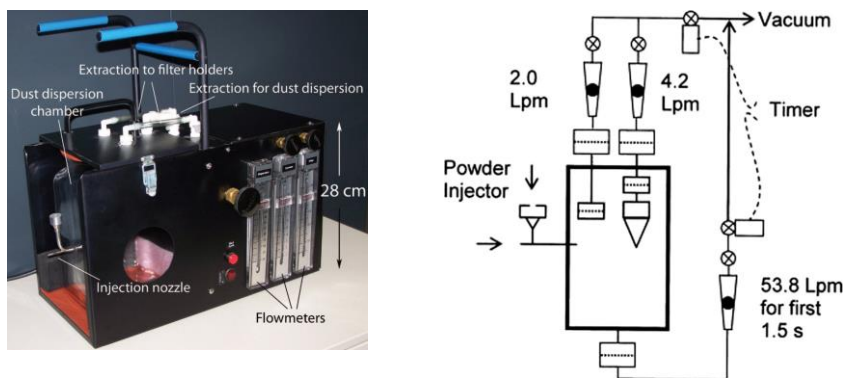


Figure 24 : Schéma du dispositif de génération d'aérosols de la méthode de dustiness « Venturi method » du NIOSH [103].

2.2.3. Métrologie des aérosols associée aux méthodes de dustiness

Les méthodes de dustiness que nous venons de décrire comportent différents dispositifs d'échantillonnage et de mesure des aérosols. Selon les méthodes, ils sont positionnés en sortie du système de génération (RD, SRD, VS) ou le long de l'axe principal de la colonne pour la chute continue (CD). Nous décrivons davantage ci-après ces dispositifs que nous distinguons en deux catégories : les dispositifs de prélèvement et les dispositifs de métrologie en temps réel. Nous nous focaliserons exclusivement sur les dispositifs instrumentaux relatifs à ces méthodes, bien que le parc métrologique pour caractériser les aérosols soit très important [126].

2.2.3.1. Prélèvement de la fraction alvéolaire des aérosols

Le prélèvement de la fraction alvéolaire des aérosols dans les méthodes de dustiness précédemment décrites est assuré par l'utilisation d'un échantillonneur de type cyclone (GK2.69) dont les performances étudiées dans la littérature ont montré son efficacité d'échantillonnage pour le débit de 4.2 L/min [127]. Ce cyclone est surmonté d'une cassette de prélèvement munie d'un filtre PVC ou Téflon® (PTFE) (figure 25). Ces média de collecte sont parmi les plus efficaces en termes d'efficacité de filtration d'après une récente étude de Soo *et al* [128]. Dans les expériences de dustiness, les filtres sont pesés avant et après le prélèvement. La masse collectée sur le filtre m_f (mg) permet de déterminer l'indice de pulvérulence en masse DI_M en fraction alvéolaire connaissant la masse initiale de poudre utilisée m_0 (kg) (équation 15) :

$$DI_M(mg/kg) = \frac{m_f}{m_0} \quad (15)$$

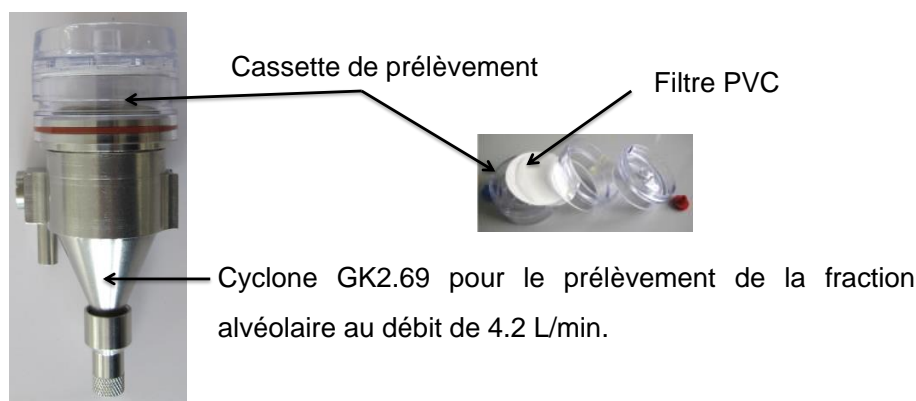


Figure 25 : Cassette de prélèvement et cyclone GK2.69 pour le prélèvement de la fraction alvéolaire au débit de 4.2 L/min.

2.2.3.2. Métrologie en temps réel

La métrologie en temps réel permet d'échantillonner les particules de l'aérosol et de mesurer un paramètre (concentration, distribution granulométrique...) en renvoyant l'information quasi-instantanément. Notons cependant que si l'information en direct sur les caractéristiques de l'aérosol mesuré est intéressante avec cette approche, le traitement approfondi des données est souvent conséquent.

Pour les quatre méthodes de dustiness, la concentration en nombre de particules émises, notée $\#/cm^3$ (particules par cm^3 d'air) est mesurée à l'aide d'un Compteur de Noyau de Condensation de type CNC 3007 (TSI®). D'autres technologies de CNC décrites par Cheng [129] sont plutôt utilisées pour la caractérisation d'aérosols produits à partir de générateurs en laboratoire et ne feront pas l'objet d'une description approfondie ici.

Le CNC 3007 est un instrument de métrologie en temps réel capable de mesurer une gamme de concentrations en particules dans l'air jusqu'à $10^5 \#/cm^3$ pour des objets de tailles allant de quelques nanomètres à plusieurs micromètres [129, 130]. Il présente l'avantage d'être portable et est de plus en plus souvent utilisé sur le terrain pour les mesures d'expositions professionnelles.

La figure 26 représente le schéma général du principe de fonctionnement d'un CNC d'après Bau *et al* [131] (3007 ou une autre technologie).

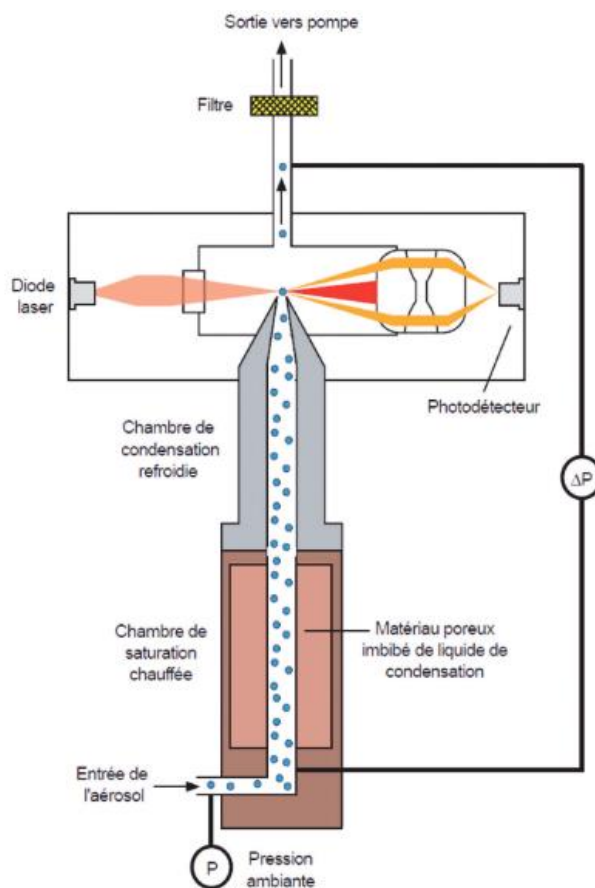


Figure 26 : Schéma du principe de fonctionnement d'un CNC [131].

Les particules de l'aérosol pénètrent dans une chambre de saturation à un débit contrôlé de 0.7 L/min. La chambre de saturation est composée d'un matériau poreux imbibé d'eau ou d'un alcool dans le cas du CNC 3007 (butanol ou isopropanol) selon les technologies. Cette chambre de saturation est chauffée afin d'évaporer les molécules de liquide pour que ces dernières s'adsorbent à la surface des particules de l'aérosol. L'ensemble traverse ensuite une chambre de condensation refroidie, qui va entraîner la condensation du gaz adsorbé sur les particules et accroître de ce fait leurs tailles. Cette croissance artificielle des particules est nécessaire car la technologie ne permet pas de détecter correctement des particules inférieures à 100 nm. Ceci n'affecte en rien les résultats car le rôle du CNC est de donner une information sur la concentration en nombre de particules et non sur des éléments de caractérisation sur leurs tailles ou leurs natures. Les particules artificiellement grossies passent ensuite devant un photodétecteur où ces dernières sont comptées à chaque extinction du faisceau optique. Un autre mode de comptage des particules est le mode photométrique, dans lequel un flux constant de particules est détecté au niveau du système optique lorsque la concentration est élevée. Le signal nécessite alors un traitement des données supplémentaire et plus complexe pour connaître la concentration en nombre.

Sur un aspect pratique, ces instruments sont peu encombrants et peuvent intégrer assez facilement un banc d'essai. L'intérêt de ce compteur vise à obtenir deux informations clés dans les essais de pulvérulence :

- le profil de concentration en particules en fonction du temps (cinétique d'émission).
- l'indice de pulvérulence en fraction alvéolaire avec la métrique nombre noté DI_N .

L'indice en nombre en fraction alvéolaire, métrique nouvellement proposée, se détermine à partir de l'équation 16 en intégrant les données sur la durée du stimulus mécanique :

$$DI_N(\#/mg) = \frac{1}{m_0} \sum_0^{65\ s} C_{CNC} \cdot Q_{Système} \cdot \Delta t_{CNC} \quad (16)$$

avec :

- C_{CNC} , la concentration en nombre de particules émises ($\#/cm^3$).
- $Q_{Système}$, le débit du système de génération de l'aérosol de la méthode (cm^3/s).
- Δt_{CNC} l'intervalle de temps (s) de l'appareil.
- m_0 la masse initialement introduite dans le dispositif (mg).

Du fait de la nouveauté de cet indice, il n'a pas encore été défini de catégories de dustiness en fonction de la métrique du nombre. Quant au profil de concentration, il peut intégrer des outils de modélisations, mais il n'existe à ce jour aucune recommandation.

La seconde caractéristique des aérosols mesurée en métrologie temps réel dans les quatre méthodes est la distribution granulométrique. La distribution granulométrique de l'aérosol est la répartition des particules (en nombre, masse ou surface) en fonction de leur taille. Celle-ci est également une nouvelle propriété proposée pour les méthodes de dustiness et peut intégrer des modèles d'exposition. Il est en effet intéressant de connaître la répartition des tailles des particules car le diamètre obtenu avec un ELPI est un diamètre équivalent aérodynamique. Ce diamètre est celui utilisé dans les modèles de dépôt des particules dans les voies respiratoires. La plage granulométrique visée dans les essais de pulvérulence s'étend de 10 nm à 10 μm représentant la gamme de tailles des particules d'aérosols de poudres attendue. Les appareils permettant de sélectionner cette étendue en temps réel sur des aérosols peu stables en concentrations (essais de dustiness courts) sont les impacteurs en cascade basse pression [132].

Les méthodes de dustiness actuelles mettent en œuvre les impacteurs en cascade basse pression à mesure électrique (type ELPI Dekati®). Il existe d'autres méthodes de métrologie en temps réel permettant d'obtenir la distribution granulométrique des aérosols reposant sur des principes de détection optique (APS, OPS, SMPS) ou électrique (FMPS) des particules. L'ELPI pouvant être considéré comme un instrument de référence pour la mesure de la distribution granulométrique des aérosols des méthodes de dustiness, nous ne décrivons pas davantage les autres techniques.

La figure 27 représente le schéma du principe de fonctionnement d'un impacteur en cascade de type ELPI.

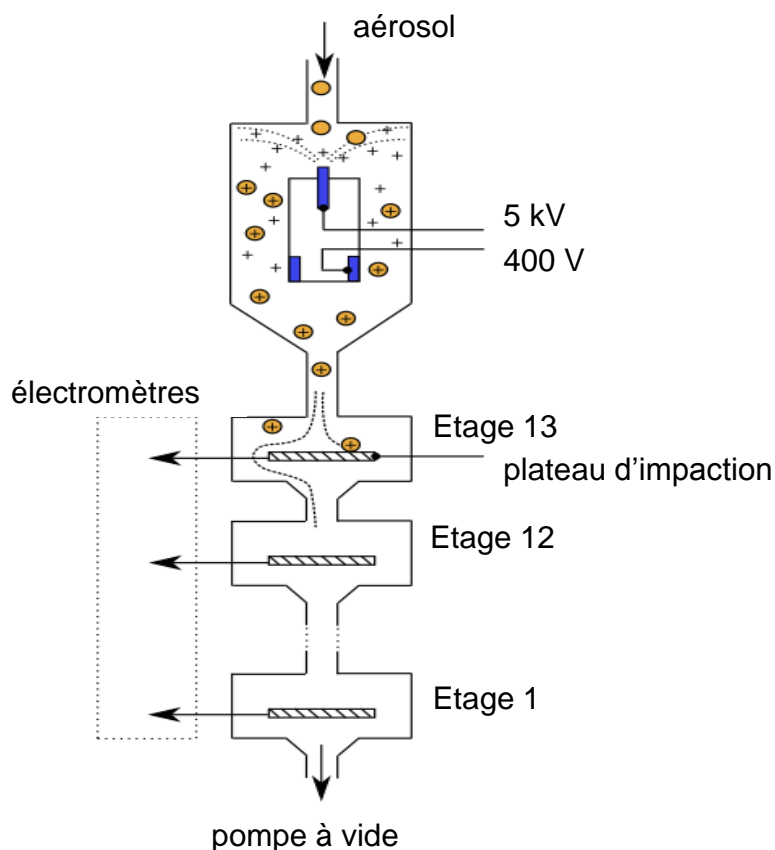


Figure 27 : Schéma du principe de fonctionnement d'un ELPI (d'après Bau [131]).

Les particules de l'aérosol pénétrant dans l'impacteur au débit de 10 L/min sont chargées grâce à une pointe métallique (chargeur à effet couronne) à l'entrée de l'appareil, puis, dirigées dans la colonne sous un gradient de pression (100 mbar en pied de colonne). Sous l'effet de leur inertie, les particules s'impactent sur les différents plateaux situés à chaque étage de la colonne. A chaque plateau est associé un diamètre de coupure décroissant de haut en bas de la colonne. Les particules les plus grosses ayant plus d'inertie vont s'impacter sur les étages les plus hauts tandis que les plus fines progressent plus bas dans la colonne. A chaque étage, un électromètre mesure le courant induit par la collecte des particules chargées. Une étape de comptage des particules s'ensuit. La concentration en nombre obtenue à partir du courant mesuré à chaque étage permet d'obtenir la distribution granulométrique [133]. Soulignons qu'il est encore nécessaire à ce jour de développer l'analyse des données de distributions granulométriques obtenues dans les méthodes de dustiness ainsi que l'harmonisation des représentations (histogrammes, courbes cumulées, diamètres de références...).

2.2.3.3. Prélèvement des aérosols pour observations en microscopie électronique

Le prélèvement des aérosols en vue d'observations en microscopie électronique (TEM ou SEM) est proposé depuis peu dans la mise en oeuvre des méthodes de dustiness. Il est intéressant en effet de pouvoir compléter des données de distributions granulométriques obtenues avec un ELPI avec celles de mesures de la taille équivalentes des particules composant l'aérosol. La microscopie électronique donne par ailleurs un accès à la morphologie des objets, ce que ne peut faire un ELPI.

Le système Mini Particle Sampler (MPS) développé par l'Institut national de l'environnement industriel et des risques (INERIS) est un outil pratique pour prélever les aérosols sur des grilles de microscopie électronique [134]. Le système MPS (figure 28) est basé sur un principe de filtration. Il est composé d'un support métallique (12 cm x 1.5 cm) et de deux connecteurs : mâle (entrée de l'aérosol) et femelle (sortie de l'aérosol) permettant d'assembler une grille de microscopie électronique (TEM par exemple), recouverte d'un film de carbone d'une faible épaisseur et marqué régulièrement de trous pour permettre la filtration ainsi qu'un joint en cuivre (meilleure étanchéité). Les diamètres externe et interne de la grille sont respectivement 3.05 mm et 2 mm (requis pour pouvoir rentrer dans le dispositif). Le système s'utilise avec un débit compris entre 0.3 L/min et 1 L/min afin de préserver la structure fragile de la grille.

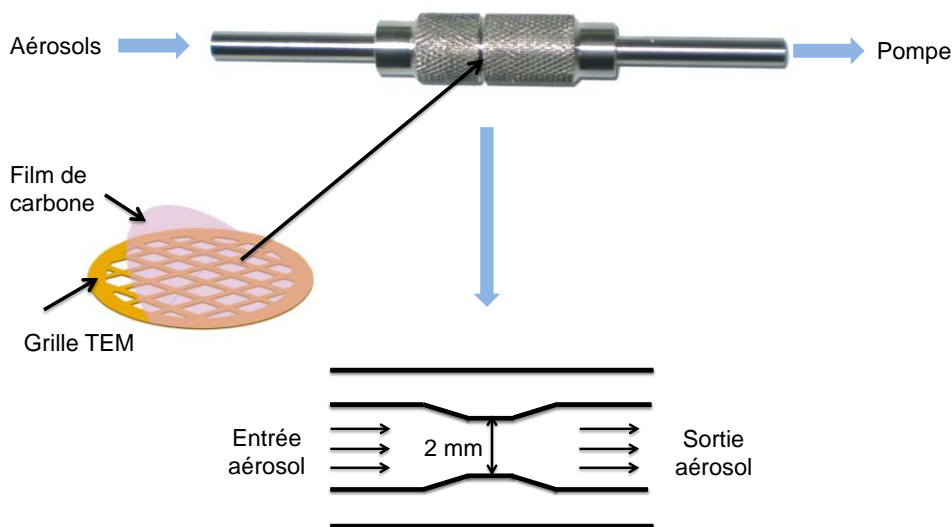


Figure 28 : Photographie et schéma du système MPS pour le prélèvement des aérosols sur grille TEM.

Il est à noter qu'il n'existe à ce jour aucune recommandation précise sur l'utilisation des données recueillies pour le prélèvement MPS (protocole d'analyse TEM, représentation des données...).

2.2.4. Effets des conditions opératoires sur les caractéristiques des aérosols de poudres émis avec les méthodes de dustiness

Comme nous venons de le voir, les méthodes de dustiness sont mises en œuvre selon des protocoles spécifiques, avec des lignes d'échantillonnage uniques et une instrumentation dédiée. L'analyse des résultats obtenus ne tient pas compte des influences possibles de paramètres opératoires liés aux matériaux ou à la méthode elle-même.

L'objectif de ce paragraphe est d'analyser les études de la littérature ayant montré l'influence des conditions expérimentales sur les résultats de mesure de la pulvérulence.

2.2.4.1. Les forces de cohésion des matériaux pulvérulents

On peut répertorier dans le cas des poudres plusieurs types de forces de cohésion (ou appelées aussi interactions particulaires) qui assurent la consistance macroscopique du

matériau. On les classe en cinq catégories, des interactions les plus fortes aux plus faibles [135] :

- interactions solide-solide (particules liées entre elles via des mécanismes de fusion, frittage etc...).
- interactions capillaires (particules interagissant via des ponts H₂O formés par de l'humidité).
- interactions de type van der Walls.
- interactions électrostatiques.
- interactions magnétiques.

Il existe plusieurs travaux dans la littérature faisant une description complète de ces forces [136-139]. Aussi, nous nous attacherons à décrire uniquement celles entrant en jeu dans notre contexte de travail.

Les interactions capillaires, de type van der Walls et électrostatiques sont les interactions que nous supposons dominantes dans les poudres industrielles que nous avons évoquées jusqu'à présent. On ne repère pas en effet dans le bilan des déclarations annuelles du dispositif R-Nano, des poudres massivement produites aux propriétés magnétiques, ou bien ayant subi des mécanismes de frittage ou de fusion lors de leurs synthèses (voir les paragraphes 1.2.2 et 1.2.4 du chapitre 1 sur ces points). Nous résumerons donc la force globale d'interactions F au sein des poudres par l'équation 17, qui est la somme des interactions de types capillaires F_c , van der Walls F_w et électrostatiques F_E :

$$F = F_c + F_w + F_E \quad (17)$$

La force capillaire F_c entre deux particules sphériques éloignées d'une distance r (centre à centre des particules) par un « pont H₂O », est décrite par l'équation 18, sur la base d'une hypothèse où les surfaces des particules ne sont pas complètement mouillées et un angle de contact θ se forme alors entre la surface solide et une goutte d'eau :

$$F_c = \gamma(2\pi r) \cos \theta \quad (18)$$

La force de van der Walls F_w entre deux particules sphériques de diamètres d_{p1} et d_{p2} éloignées d'une distance r est exprimée selon l'équation 19, avec A , la constante de Hamaker [140] propre aux propriétés du matériau et du milieu environnant :

$$F_w = \frac{Ad_{p1}d_{p2}}{12r^2(d_{p1} + d_{p2})} \quad (19)$$

La force électrostatique F_E entre deux particules sphériques de charge respective q_1 et q_2 et distantes de r est exprimée selon l'équation 20 (loi de Coulomb, avec k une constante faisant intervenir la permittivité du vide):

$$F_E = k \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \quad (20)$$

Lorsque les poudres sont humides, nous pouvons considérer que l'interaction capillaire est prédominante entre les particules. De fait, on peut imaginer qu'il est alors plus difficile de les mettre en suspension puisqu'il y a davantage de cohésion entre les solides.

2.2.4.2. Effet de l'humidité d'une poudre sur la pulvérulence

Nous avons vu dans les paragraphes qui précèdent que les méthodes de dustiness décrites sont étudiées depuis plusieurs années maintenant. Malgré tout, on dénombre très peu de travaux portant sur l'influence de paramètres opératoires sur les résultats obtenus.

Le travail de Levin *et al* [141] est une des rares études récentes à avoir exploré l'influence de l'humidité et du tassement (stockage) de poudres industrielles nanométriques (ZnO , TiO_2 , CeO_2 et Al_2O_3) sur les indices de pulvérulence en masse en fraction alvéolaire et les distributions granulométriques (couplage APS, FMPS) obtenues avec la méthode SRD. Dans ce travail, les poudres ont été incubées au préalable des essais de dustiness sept jours dans des boîtes de Pétri pour trois conditions d'humidité relative : 30, 50 et 70%. Pour certains des échantillons, une charge de 2.7 kg a été appliquée sur la boîte au niveau de la surface en contact avec l'atmosphère. Il a été vu que le passage d'un conditionnement de 30% à 70% d'humidité relative et sous charge, réduisait de presque 60% l'indice de pulvérulence en masse par rapport à une poudre non conditionnée dans le cas du TiO_2 . De manière générale, l'indice de pulvérulence en masse diminue entre 1 et 2 ordres de grandeur pour l'ensemble des matériaux. L'effet du tassement est en revanche davantage matériau-dépendant. Ces travaux ne montrent pas par ailleurs une influence de l'humidité sur les distributions granulométriques des aérosols.

Dans ce même volet, l'étude plus récente de Lopez-Lilao *et al* [142] a porté sur l'influence de la teneur en eau de quatre argiles non nanométriques conditionnées dans un appareil d'adsorption d'eau (gamme d'humidités relatives de conditionnement de 0% à 95%, DVS Aquadyne Quantachrome) sur les indices de pulvérulence en masse avec la méthode de la chute continue selon l'approche conventionnelle EN 15051-3 [100]. Leur travail démontre un impact de l'humidité sur les indices de pulvérulence en fraction inhalable et alvéolaire avec une perte systématique d'un ordre de grandeur pour les poudres humidifiées par rapport à leurs équivalents secs (figure 29). Selon les auteurs, l'humidité des matériaux entraînerait une augmentation des interactions interparticulaires, via l'accroissement des forces capillaires entre les particules dues aux pont H_2O formés.

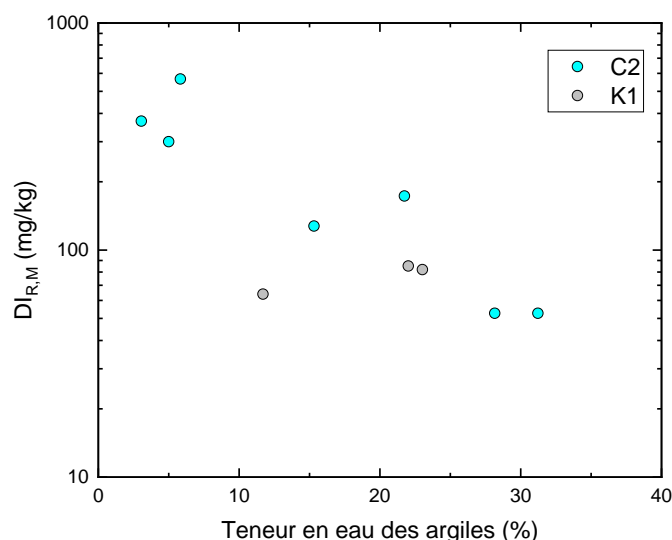


Figure 29 : Mise en évidence de l'effet de l'humidité de poudres d'argiles sur les indices de pulvérulence en masse en fraction alvéolaire (adapté de Lopez Lilao *et al* [142]. C2 et K1 sont les noms d'argiles utilisés par les auteurs. Nous ne représentons pas les autres argiles pour des raisons de lisibilité sur le graphe.

Néanmoins, l'humidification des poudres implique des mécanismes complexes d'hydratation qui font intervenir d'autres caractéristiques des particules notamment la morphologie. En effet, les argiles sont des matériaux dont les particules ont des formes de feuillets. L'humidité s'infiltré entre les surfaces planes des feuillets comme expliqué par Ng et Mintova [143], tandis que pour les particules sphériques, l'humidité se localise plutôt autour des surfaces avec la formation de ménisques (les surfaces ne sont pas complètement mouillées), ce qui n'aboutit donc pas aux mêmes directions des vecteurs des forces capillaires. Ces forces capillaires correspondent à des valeurs de 10^{-7} à 10^{-8} N [140], représentant une énergie d'interactions de l'ordre de la dizaine de Joules. Soulignons toutefois que le travail de Lopez-Lilao *et al* [142] ne fait pas mention des possibles effets de revêtements de surface, des rugosités de surface, des surfaces spécifiques ou encore la charge électrique des particules qui peuvent également influencer la mise en suspension [139].

On trouve également dans la littérature des travaux portant sur l'influence de l'humidité dans le domaine des inhalateurs d'aérosols [144-148]. Bien que ces études ne mettent pas en œuvre des méthodes de dustiness, elles restent des exemples intéressants concernant l'influence de l'humidité des poudres sur la mise en suspension. Les poudres concernées sont en général des polymères, dont de très faibles teneurs en eau (entre 1 et 5% poids) peuvent entraîner une mauvaise mise en suspension en raison d'un compactage important dans les inhalateurs, réduisant l'efficacité de délivrance des principes actifs.

Enfin, dans l'élaboration de produits alimentaires à base de poudres, l'étude de l'influence de l'humidité sur les propriétés rhéologiques des matériaux est également considérée pour des problématiques de préparation des aliments (mélanges de poudres alimentaires, conditionnement, emballages, transport) [149, 150]. En effet, les poudres alimentaires riches en humidité sont difficiles à aérosoliser et dégradent alors les conditions de préparation des produits.

Bien que l'humidité des poudres soit un paramètre complexe, il s'avère pertinent à étudier dans les méthodes de dustiness. En outre, seules deux méthodes ont été explorées à ce jour (SRD et CD) sur des poudres de type argiles (non nanométriques) et des nanomatériaux (ZnO , TiO_2 , CeO_2 et Al_2O_3), et les tendances observées (diminution des indices de pulvérulence en masse) nécessitent d'être approfondies sur d'autres méthodes, d'autres nanopoudres, mais aussi sur de nouvelles métriques d'indices et les distributions granulométriques.

2.2.4.3. Effet de la charge électrique à la surface des particules

A l'heure de l'écriture de ce manuscrit, nous n'avons pas trouvé de travaux ayant mis en évidence l'effet de la charge électrique à la surface des particules sur la pulvérulence. Plusieurs travaux montrent que la charge de surface peut améliorer la mise en suspension ou mener à davantage d'adhésion entre les particules [151-154]. L'état de surface des particules influencerait notablement cette quantité de charge (humidité, revêtement, texture de la surface). Bien que ces travaux n'aient pas mis en œuvre des méthodes de dustiness, on peut raisonnablement supposer que la charge électrique à la surface des particules peut impacter les indices de pulvérulence.

2.2.4.4. Effets des revêtements à la surface des particules

Burdett *et al* [155] ont étudié l'effet de revêtements hydrophobes à la surface de particules de carbonate de calcium nanométriques, utilisés dans de nombreuses applications, sur les

indices de pulvérulences en masse obtenus avec la méthode RD selon l'approche conventionnelle [99]. Un accroissement de la pulvérulence a été observé sur les matériaux fonctionnalisés en surface par rapport à ceux qui n'en avaient pas. Les auteurs ne donnent pas d'explication sur l'origine de cet effet. On peut cependant supposer qu'un revêtement hydrophobe augmente la charge électrostatique de même signe à la surface des particules et celles-ci se repoussent par conséquent.

2.2.4.5. Effet de la surface spécifique

La surface spécifique des poudres pourraient jouer un rôle dans la mise en suspension des particules comme montré par les travaux de Lopez-Lilao *et al* [156] sur des poudres de quartz. La pulvérulence des poudres est d'autant plus grande que la surface spécifique est importante. L'explication de ce phénomène reste très complexe car la surface spécifique est une propriété pilote de la réactivité de surface des particules. A titre d'exemple, on peut supposer que les poudres de grandes surfaces spécifiques soient plus pulvérulentes car la charge électrostatique à la surface des particules est plus élevée que pour les poudres de faibles surfaces spécifiques. On peut aussi envisager que lorsque les surfaces spécifiques des poudres augmentent, les densités bulk diminuent [157] et la mise en suspension est facilitée. Mais on peut aussi s'attendre à un effet contraire, si de l'humidité est présente à la surface, celle-ci sera d'autant plus importante que le surface spécifique des poudres est grande et l'indice de pulvérulence peut alors être plus faible.

2.2.4.6. Effet de la méthode de dustiness

Nous rappelons que les méthodes de dustiness visent à simuler différents scénarii d'expositions à l'inhalation d'aérosols. Les méthodes n'ayant pas toutes les mêmes mécanismes de mise en suspension des particules, les indices de pulvérulence sont attendus pour être différents selon les méthodes. Par conséquent, une méthode de dustiness en elle-même est un facteur d'influence sur les résultats.

Comparer des méthodes de dustiness aide à comprendre les mécanismes de mise en suspension, développer une harmonisation dans le traitement des données et leur diffusion, mais en aucun cas, il est visé d'aboutir aux mêmes résultats avec les différentes méthodes. On peut trouver dans la littérature, des travaux ayant porté sur la comparaison de méthodes de dustiness [158-164], dont le projet européen GEN DUSTINANO [162, 163, 164] en est l'exemple le plus récent. Pour résumer, ces différents travaux montrent que les méthodes impliquant des mécanismes de chute (RD, SRD et CD) conduisent à des indices de pulvérulence en nombre et en masse systématiquement inférieurs à ceux mobilisant davantage d'énergie comme la méthode vortex shaker [162, 163]. En revanche les distributions granulométriques des aérosols ne semblent pas être affectées. Remarquons que nous n'avons pas trouvé d'études significatives à ce jour ayant quantifié l'énergie délivrée aux poudres dans les méthodes de dustiness. On peut repérer un travail récent de Chakravarty *et al* [166] dans lequel les auteurs ont proposé de mesurer cette énergie au travers de la qualification du mouvement des particules d'une poudre mise en suspension dans un dispositif de type vortex shaker. L'énergie délivrée par le système aux particules est de l'ordre de 10^{11} J à 1500 rpm de vitesse d'agitation du vortex d'après ce travail. Cependant, les résultats de cette étude sont à considérer avec prudence car les valeurs répertoriées des énergies sont très grandes et d'un point de vue de la physique, difficilement imaginables pour un système vortex (à titre d'exemple, une énergie de liaison au sein d'un noyau atomique est de l'ordre du 10^{-12} J, énergie mise en jeu lors d'une réaction de fission nucléaire...). De plus, le système vortex shaker a été utilisé dans une configuration différente de celle de la méthode vortex shaker décrite précédemment [159, 162, 163], ce qui rend difficile la transposition des résultats de Chakravarty *et al* aux autres études.

Parmi d'autres paramètres d'influence, on peut supposer que la masse de poudre utilisée, le temps d'agitation, ou encore la modification des vitesses de rotation ou de chute des méthodes de dustiness (RD, CD, SRD et VS) seraient à considérer. Isabeta et Biscans [165] et Morgeneyer *et al* [116] ont respectivement étudié l'influence de la masse de poudre utilisée avec les méthodes de la chute (poudres de TiO₂) et du vortex shaker (poudres d'alumines). L'utilisation d'une masse plus élevée de poudre dans ces deux méthodes augmente les concentrations en nombre ou en masse de particules émises. Isabeta et Biscans ont noté également une augmentation de la concentration en masse de particules émises avec la hauteur de chute, tandis que Morgeneyer *et al* ont relevé le même phénomène avec une augmentation de la vitesse d'agitation du vortex. Cependant, nous n'avons aucune information concernant l'impact de ces observations sur les indices de pulvérulence Breum *et al* [166] ont par ailleurs noté avec la méthode du tambour rotatif conventionnelle, un accroissement des indices de pulvérulence en masse avec la quantité de poudre utilisée dans la méthode.

Ces études restant malgré tout limitées sur un faible nombre de poudres (moins de 10 matériaux en tout), il est difficile de dégager une tendance claire concernant l'influence de ces divers paramètres sur les résultats, en particulier la masse de poudre.

2.2.4.7. Bilan des paramètres d'influence sur la pulvérulence des poudres

L'ensemble des facteurs d'influence sur la dustiness sont résumés sur la figure 30.

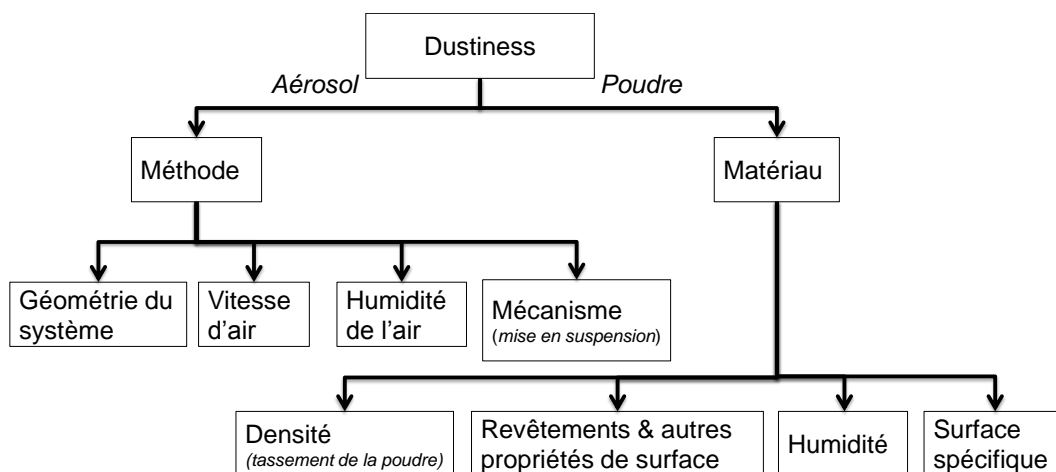


Figure 30 : Résumé des paramètres d'influence sur la pulvérulence d'une poudre (d'après Klippel *et al* [168]).

Les facteurs d'influence sont nombreux mais l'humidité, la surface spécifique et la méthode de dustiness (mécanisme de mise en suspension) sont apparues comme étant les plus pertinents à mettre en œuvre dans le cadre de notre travail. Par ailleurs, l'étude bibliographique réalisée montre que très peu de travaux, voire aucun travaux portant sur les paramètres d'influence des méthodes de dustiness du tambour et petit tambour rotatif, de la chute continue et du vortex shaker sont disponibles dans la littérature ouverte. Les quelques résultats obtenus nécessitent d'être approfondis au travers de nouvelles études. Les travaux inhérents au second objectif de la thèse s'inscrivent donc parmi les premiers portant sur le développement des méthodes de dustiness avec l'étude de l'influence des paramètres opératoires.

2.2.5. Relations entre les propriétés des poudres et les caractéristiques des aérosols : bilan de la littérature

Dans un contexte d'évaluation des risques, connaître des relations entre les propriétés de nanopoudres et les caractéristiques de leurs aérosols est intéressant dans le sens où cette connaissance peut s'intégrer dans une approche « safe-by-design ». A partir de la seule connaissance d'une propriété physico-chimique de la poudre lors de son élaboration, une entreprise serait en mesure d'estimer par exemple son indice de pulvéulence et adapter les postes de travail en conséquence pour réduire les expositions.

Les travaux de Lopez-Lilao *et al* [156, 169] montrent des liens entre les caractéristiques des poudres (surface spécifique et densité bulk) et de leurs aérosols produits avec la méthode de la chute continue. Il a été vu notamment que des poudres de kaolin (argiles) sont d'autant plus pulvéulentes (indice en masse) que les surfaces spécifiques des poudres augmentent et leurs densités bulk diminuent. L'impact de la densité bulk sur la pulvéulence est analysé au travers du ratio d'Hausner (HR) défini selon l'équation 21 :

$$HR (-) = \frac{\rho_{tapped}}{\rho_{bulk}} \quad (21)$$

Avec ρ_{tapped} la densité bulk **tassée** de la poudre correspondant à la masse qu'elle occupe dans un volume donné après tassement et ρ_{bulk} la densité bulk.

Le ratio d'Hausner a pour origine les travaux de Geldart [170] qui se sont focalisés sur l'élaboration d'un classement de poudres selon leurs propriétés d'écoulement. Ces travaux ont conduit à définir quatre classes A, B, C et D valables pour des poudres métalliques composées de particules microniques. Plus récemment, Boschini *et al* [171] ont proposé sept catégories de coulabilité en fonction du ratio d'Hausner répertoriées dans le tableau 15 et applicables à des poudres pharmaceutiques et alimentaires microniques. Lopez Lilao *et al* [169], Boschini *et al* [171] et Xanthakis *et al* [172] ont montré que plus le ratio d'Hausner est grand, plus la taille des particules de la poudre est faible pour des poudres de kaolin [169], pharmaceutiques et alimentaires [171] ou d'oxydes métalliques (TiO_2 , SiO_2 et Al_2O_3 [172]). Ceci suppose donc que les poudres nanométriques auraient des mauvaises coulabilités en raison des particules constituantes très agglomérées au sein matériaux du fait des interactions interparticulaires accentuées à l'échelle nanométrique.

Tableau 15 : Ratio d'Hausner et caractéristiques rhéologiques de poudres associées d'après Boschini *et al* [171].

Ratio d'Hausner	Coulabilité
1.00-1.11	Excellente
1.12-1.18	Bonne
1.19-1.25	Correcte
1.26-1.34	Passable
1.35-1.45	Médiocre
1.46-1.59	Mauvaise
> 1.60	Très mauvaise

Concernant la surface spécifique des poudres, quelques travaux ont montré que ce paramètre pouvait être impacté par l'humidité avec notamment, une diminution de la surface spécifique sous l'effet de l'augmentation de la teneur en eau du matériau [173-176]. Cela signifie que sous l'effet de l'humidité, le matériau s'est transformé, avec une modification de la composition chimique et une augmentation de la taille des particules constituantes. A titre

d'exemple, Collins *et al* [173] ont montré que deux silices de référence, Gasil I (silice mésoporeuse) et TK800 (silice pyrogène non poreuse) proposées dans les années 1970 comme matériaux de référence pour des mesures de surfaces spécifiques (méthode BET, adsorption d'azote), pouvaient perdre jusqu'à 15% de leurs surfaces initiales en 30 ans pour des conditions atmosphériques standards de température et de pression et un taux d'humidité relative estimé entre 20% et 50%. La figure 31 montre le graphe d'évolution du ratio de la surface spécifique totale (A_{BET}) de ces silices sur leur surface spécifique totale de référence ($A_{réf}$) au cours du temps issu de leur travail.

Ceci sous-entend donc que si la pulvérulence d'une poudre et sa surface spécifique sont liées par une relation, cette dernière peut être remise en cause. En effet, si l'humidité modifie la surface spécifique, il n'est pas garanti qu'une telle relation soit encore vraie puisque le paramètre de la surface a été modifié. En outre, comme vu précédemment, l'humidité est un facteur d'influence sur le potentiel d'émission d'une poudre. Le lien entre la surface spécifique d'une poudre et la pulvérulence est donc un concept complexe qui est indissociable d'autres propriétés du matériau.

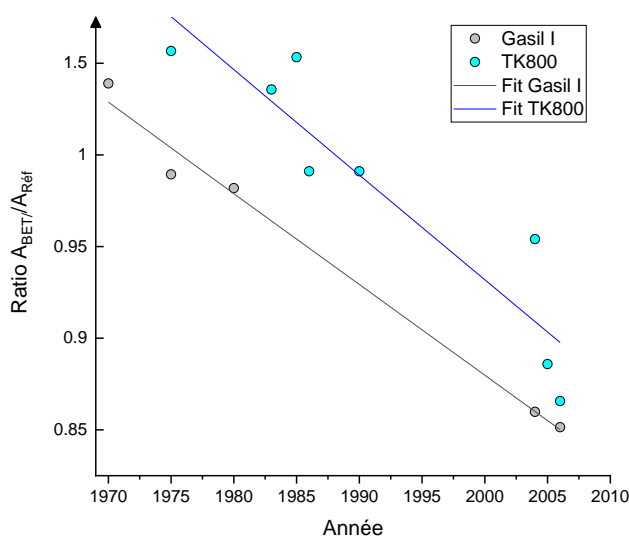


Figure 31 : Effet du stockage à température et pression atmosphérique sur la surface spécifique de poudres de silices (adapté de Collins *et al* [173]).

Très récemment, Shandilya *et al* [177] ont mené une étude théorique et expérimentale sur les propriétés des poudres qui seraient des indicateurs de pulvérulence dans la méthode de la chute continue conventionnelle. La surface spécifique et la densité bulk ressortent comme les paramètres pertinents à considérer pour « prédire » un potentiel d'émission.

Enfin, mentionnons que la recherche de relations entre la pulvérulence de poudres mesurée en laboratoire et les expositions professionnelles (mesures de terrain) a été abordée dès les premières études sur cette thématique par Heitbrink *et al* [178], où il a pu être observé une corrélation forte entre des « indices de pulvérulence en masse » obtenus avec des méthodes similaires à celles du tambour rotatif (Test Heubach) ou de la chute continue (MRI test) conventionnelles, et des opérations de type ouverture de sacs, ensachage de poudres.^h Cependant, nous n'avons pas noté de nouveaux travaux sur ce point, raison pour laquelle, il convient de préciser que les méthodes de dustiness simulent *a priori* des scénarii d'expositions.

^h En 1989, les méthodes de dustiness du tambour rotatif et de la chute continue telles que nous les avons décrites n'existaient pas. Les tests d'Heubach et MRI peuvent néanmoins être considérés ici comme des méthodes de dustiness car ils répondent à la définition que nous avons donnée de ces méthodes dans ce chapitre.

Résumé du chapitre 2

Dans ce chapitre, nous avons réalisé un état de l'art sur la caractérisation des poudres et de leurs aérosols émis au travers de deux paragraphes principaux en lien avec les objectifs du sujet de thèse.

La première partie s'est focalisée sur la problématique de l'identification des poudres nanométriques dans le contexte réglementaire. Il a été vu que la définition recommandée par la Commission Européenne est celle convenant pour le premier objectif du travail de thèse visant à proposer une démarche opérationnelle d'identification d'une nanopoudre dans le cadre de l'évaluation des risques. Outre la détermination de la distribution en taille des particules constituantes (paramètre de référence), la surface spécifique en volume d'une poudre (VSSA) s'avère être un paramètre prometteur pour ce faire. La VSSA, déterminée par le produit de la surface spécifique externe d'une poudre et de la densité du matériau est plus accessible en termes de méthode de caractérisation (adsorption de gaz et pycnométrie hélium) que les méthodes de mesures directes de la taille des particules comme la microscopie électronique (TEM, SEM). De plus, l'approche VSSA est moins onéreuse et l'analyse des données, bien qu'assez complexe, est bien documentée. Suite à cette étude de la littérature, nous avons choisi d'explorer dans notre méthodologie de recherche les méthodes TEM, SEM, DLS et l'approche VSSA pour caractériser des poudres nanométriques à des fins de repérage des nanomatériaux et d'en réaliser une comparaison. Au travers de cet exercice, nous pourrions mettre en évidence les avantages et inconvénients de chacune et faire des recommandations plus précises quant à leur utilisation avec la proposition d'une démarche opérationnelle de caractérisation de poudres.

La seconde partie a présenté les différentes méthodes de dustiness disponibles en Europe et dans le monde pour mesurer la pulvérulence de poudres. Un focus a été fait en particulier sur celles ayant été récemment développées pour le cas des nanomatériaux : tambour rotatif, petit tambour rotatif, chute continue et vortex shaker. Les différents systèmes de génération des aérosols et les dispositifs d'échantillonnage pour leur caractérisation ont été détaillés ainsi que les différentes caractéristiques mesurées : indices de pulvérulence en nombre et en masse, distributions granulométriques des aérosols et caractérisation de la morphologie des particules de l'aérosol. Par suite, l'influence des différents paramètres opératoires a été exposée. Bien que nombreux, les paramètres d'influence que nous avons repérés comme pertinents à étudier dans le cadre de notre travail sont l'humidité des poudres et la méthode de dustiness elle-même. Nous avons également montré au travers de ce paragraphe que des relations entre les propriétés des poudres, telles que la surface spécifique et la densité bulk, et les caractéristiques de leurs aérosols pouvaient être mises en évidence. Cette piste de relations sera donc explorée dans notre programme expérimental.

CHAPITRE 3

Méthodologie de recherche

Ce chapitre est dédié à la présentation de la méthodologie de recherche du travail de thèse.

Nous expliquerons tout d'abord la démarche expérimentale mise en œuvre pour répondre aux objectifs du sujet.

Nous présenterons plus spécifiquement par la suite, le lieu de déroulement des travaux portant sur la caractérisation des aérosols de poudres.

Les troisième et quatrième paragraphes se focaliseront respectivement sur la présentation des matériaux choisis pour l'étude et leur échantillonnage.

Enfin, nous décrirons l'approche statistique menée pour le traitement des données.

3.1. Présentation de la démarche expérimentale

Le logigramme de la démarche expérimentale mise en œuvre est représenté sur la figure 32.

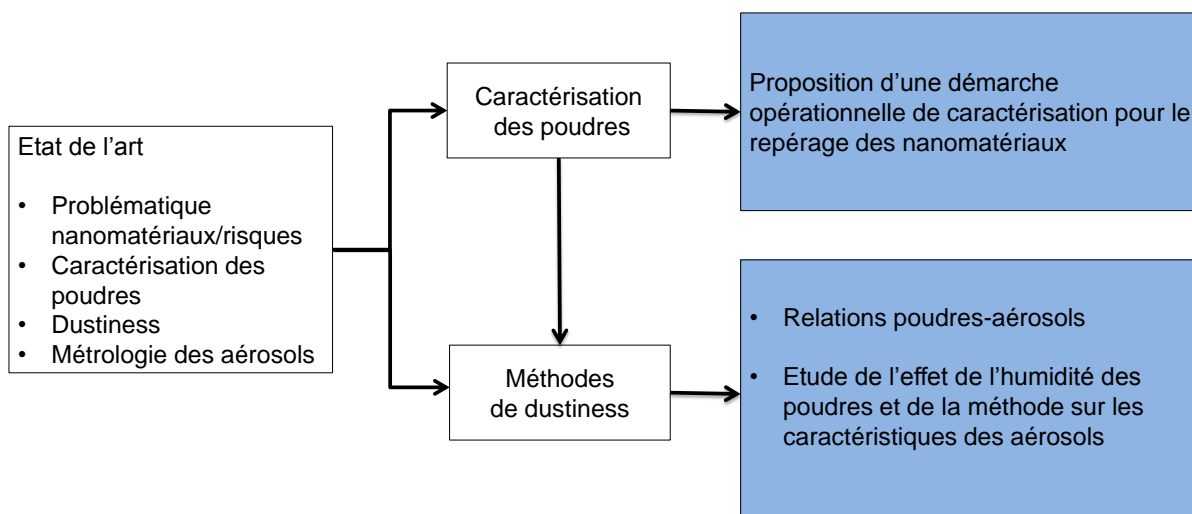


Figure 32 : Logigramme de la démarche expérimentale de la thèse.

Les deux chapitres précédents dédiés à l'approfondissement de la problématique des nanomatériaux et des risques associés, la caractérisation des poudres, la dustiness et la métrologie des aérosols ont permis de mieux cerner les différents points à étudier pour répondre aux objectifs du sujet. Ceci a mené à séparer en deux axes expérimentaux nos travaux de recherche.

D'une part, un volet de caractérisation des poudres alimente le premier objectif de la thèse et apporte des réponses à la problématique de repérage des poudres nanométriques lors d'une démarche d'évaluation des risques. Ce volet expérimental inclut la détermination de la distribution en taille des particules par TEM, SEM, DLS et la détermination de la VSSA au travers de mesures de surfaces spécifiques par adsorption d'azote et de densité des

matériaux par pycnométrie hélium. La comparaison entre ces deux critères doit aboutir à la proposition d'une démarche opérationnelle à destination notamment des hygiénistes du travail.

D'autre part, ce volet de caractérisation alimente celui portant sur l'étude des méthodes de dustiness. Comme évoqué au chapitre 2, l'humidité des poudres peut influencer les caractéristiques des aérosols émis avec ces méthodes. Quant à la surface spécifique et la densité bulk, des liens peuvent être envisagés avec les indices de pulvérulence. La détermination de la teneur en eau des matériaux, au sein du volet expérimental « caractérisation des poudres » intervient donc dans les réponses à l'objectif d'étude de l'influence de l'humidité sur la pulvérulence, tandis que les mesures de la surface spécifique et de la densité bulk participent aux réponses à l'objectif inhérent aux relations poudres-aérosols.

3.2. Présentation du pôle Nanomatériaux de l'INRS

Dans le cadre de ses recherches sur les risques professionnels liés à la manipulation de nanomatériaux, le site lorrain de l'INRS, localisé sur la commune de Vandoeuvre-lès-Nancy, a été amené à créer un pôle Nanomatériaux (dit pôle « Nano », figure 33) permettant de développer dans un espace commun, les travaux de toxicologie expérimentale par inhalation sur le modèle animal, l'étude des performances de dispositifs de protection collective et individuelle et les études portant sur la caractérisation des nanomatériaux et la mesure des expositions. La création de ce pôle entend donner davantage d'espace et de cohésion à ces travaux.



Figure 33 : Vue extérieure du bâtiment du pôle Nanomatériaux de l'INRS.

D'une surface de presque 500 m², le bâtiment est découpé en deux zones de laboratoires indépendantes.

Une première zone est réservée aux travaux de toxicologie expérimentale chez les rongeurs.

La deuxième zone abrite les recherches sur les équipements de protection collective (sorbonnes) et individuelle (appareils de protection respiratoire), la caractérisation des nanomatériaux et les instruments de métrologie des aérosols de nanoparticules. Différents

bancs d'essais de conception originale sont également localisés dans cette zone. Une démarche spécifique a été menée pour le choix des enceintes ventilées accueillant les bancs. Plusieurs éléments ont été considérés comme la protection des opérateurs en charge de la manipulation de poudres ou encore l'adaptation des équipements de protection. De manière générale, ce bâtiment met en application les mesures de préventions préconisées par l'INRS pour les laboratoires de recherche [179].

C'est dans cette deuxième zone que nous avons réalisé l'ensemble des expérimentations portant sur l'étude des méthodes de dustiness.

La caractérisation des poudres a en revanche fait l'objet d'une collaboration entre plusieurs instituts et laboratoires et s'est donc déroulée en grande partie dans des locaux différents où nous nous sommes rendus.

3.3. Présentation des matériaux choisis

Notre sujet de thèse requérant plusieurs méthodes de caractérisation, et étant en lien avec une problématique de risques liés à la manipulation de nanomatériaux sous forme de poudre, nous avons choisi de travailler avec deux catégories de substances :

- catégorie 1 : des poudres industrielles représentatives des substances les plus rencontrées sur les lieux de travail.
- catégorie 2 : des matériaux de référence.

Les matériaux de référence sont utilisés en vue de valider les protocoles expérimentaux au préalable des expériences de caractérisation des poudres industrielles. Ces matériaux seront présentés dans le chapitre 4.

Concernant le choix des poudres industrielles, nous nous sommes basés sur les critères suivants :

- une **production massive** en France et/ou dans le monde (> 10 tonnes), et poudres représentatives de celles les plus rencontrées sur les lieux de travail.
- des **produits purs** (ni de mélanges, ni des poudres dont les particules auraient des revêtements de surface).
- des **surfaces spécifiques** variées, en particulier pour mettre en évidence le lien potentiel entre les indices de pulvérulence et la surface spécifique des poudres comme évoqué dans le chapitre 2 sur ce point.

Le repérage des nanomatériaux au travers d'une méthodologie de caractérisation étant une partie essentielle de ce travail, la taille des particules n'a pas été retenue comme critère de sélection des matériaux. Nous rappelons toutefois que la surface spécifique (sous-entend par suite la VSSA) est un indicateur d'une taille moyenne des particules (cf chapitre 2 paragraphe 2.1.4.2, équation 8). Notre recherche a abouti à retenir seizeⁱ poudres industrielles sur la base des fiches techniques (FT) de différents fournisseurs :

- cinq dioxydes de titane (TiO₂).
- huit silices amorphes (SiO₂).
- une poudre d'oxyde de zinc (ZnO).
- une poudre d'oxyde de cuivre (CuO).
- une poudre d'argent Ag.

ⁱ Dans le temps imparti du travail de thèse, il n'était pas envisageable pour l'ensemble du programme expérimental d'étudier plus de 16 poudres tant sur le volet caractérisation des matériaux que le volet caractérisation des aérosols.

Les substances CaCO_3 , noirs de carbone et alumines, qui figurent parmi les plus massivement rencontrées sur le territoire français, n'ont pu faire l'objet d'une sélection car nous avons rencontré des difficultés à trouver des poudres couvrant, d'après les données fournisseurs, une plage de surfaces spécifiques assez large (plus de deux ordres de grandeur souhaités). Dans le cas des CaCO_3 et des alumines, les produits repérés présentaient souvent des revêtements, ce qui ne figurait pas dans nos critères de sélection. Les poudres de ZnO et de CuO ont des tonnages plus faibles mais sont souvent rencontrées dans les mélanges pour des applications multiples dans le cas du ZnO [180] ou plus ciblées dans le cas du CuO (applications antimoisissures ou dans les capteurs de gaz [181, 182]). Quant à la poudre d'argent, on répertorie davantage de colloïdes contenant des nanoparticules d'argent que la forme poudre. Il s'avérait donc intéressant d'étudier l'argent sous une forme pulvérulente dans le cadre de ce travail.

Le tableau 16 répertorie les codes que nous avons attribués aux poudres pour les anonymiser, les quantités reçues, les noms des sociétés les commercialisant ainsi que les pays de production, le numéro de lot si connu, et les secteurs d'applications.

Les fournisseurs assurent que les produits sont purs (> 98% poids en composé majoritaire) et ont tous indiqué dans les fiches commerciales la phase cristalline des matériaux. La gamme de surfaces spécifiques couverte irait *a priori* de quelques dizaines de m^2/g (TiO_2 A) à presque 600 m^2/g (SiO_2 4850MR) d'après ces informations. On peut donc en conclure que les tailles équivalentes des particules associées à cette gamme de surfaces spécifiques sont de l'ordre du nanomètre en supposant que ces poudres ne sont pas microporeuses.

Les poudres reçues en fût ou en pot ont été délivrées à titre gratuit, notamment toutes celles produites en France qui représentent près de la moitié des matériaux choisis. Enfin, ces substances sont exploitées dans la plupart des secteurs d'activité mentionnés dans le chapitre 1 (paragraphe 1.2.3.2 tableau 2).

Les dioxydes de titane sont élaborés par le procédé sulfate impliquant plusieurs réactions de dissolution-précipitation du TiO_2 issu du minerai ilménite. Ce procédé se déroule en milieu aqueux et emploie notamment l'acide sulfurique pour extraire l'oxyde de la gangue du minerai.

Les silices A1 et A2 sont des fumées de silice, co-produit de l'extraction du silicium du sable par réduction carbothermique. Elles ne font pas l'objet de la déclaration des nanomatériaux à l'heure actuelle car elles appartiennent à la catégorie des poudres « non intentionnellement » produites. Cependant, la production de ces fumées est aujourd'hui importante, à raison de 40 000 à 45 000 tonnes en France, 600 000 tonnes dans le monde [183, 184], raison pour laquelle nous les avons retenues pour l'étude. Les silices SiO_2 B, SiO_2 244FP et SiO_2 4850MR sont élaborées par la voie sol-gel (silices précipitées) à partir de silicates alcalins, tandis que les SiO_2 C, D et E sont élaborées selon un procédé solvo-thermal (silices pyrogènes) mettant en jeu la décomposition d'halogénures de silicium gazeux à haute température. L'ensemble de ces procédés conduit à l'élaboration de silices amorphes.

Les procédés de synthèse des poudres TiO_2 et SiO_2 de cette étude sont davantage détaillés dans l'annexe A.

Concernant les poudres de ZnO, CuO et Ag, elles sont synthétisées selon des procédés chimiques (voie humide) pour lesquelles n'avons pu obtenir plus de détails, ceci relevant d'un caractère confidentiel pour le fournisseur américain SSNANO.

Tableau 16 : Poudres industrielles utilisées dans le travail de thèse. Les données non connues sont notées NC.

Poudre	Code	Nom du produit (phase cristalline)	Quantité (contenant)	Fournisseur (pays de production)	N° lot	Secteur & Applications
TiO ₂	A	LSSA AT1 (anatase)	15 kg (fût)	CRYSTAL (France)	NC	Agroalimentaire, peintures et vernis (colorant)
	B	5486WJ (rutile)	2 kg (sacs)	NANOMOR (USA)	5486WJ 030816	Bâtiment (dépollution, verres autonettoyants)
	C	MSSA PC105 (anatase)	15 kg (fûts)	CRYSTAL (France)	NC	
	D	Ultrafine 130 (anatase)				
	E	HSSA PC500 (anatase)				
SiO ₂	A1	Microfume DM (amorphe)	2 kg (pots)	FERROPEM (France)	NC	Bâtiment (agent de renfort de bétons)
	A2	Microfume DP (amorphe)				
	B	AEROSIL OX50 (amorphe)		EVONIK (Allemagne)	155110845	Pharmacie et agroalimentaire (vecteur de principe actif, produits de soin, antiagglomérant)
	C	AEROSIL 150 (amorphe)			156032111	
	D	RDZ-30ST EX (amorphe)		RICOH (France)	NC	Papeterie (Encres pour copieurs)
	E	AEROSIL 300 (amorphe)		EVONIK (Allemagne)	156031912	Pharmacie et agroalimentaire (vecteur de principe actif, produits de soin, antiagglomérant)
	244FP	Syloid FP244 (amorphe)		GRACE (USA)	14012792	
	4850MR	SiOx 4850MR (amorphe)		NANOAMOR (USA)	4850010615	
ZnO	ZnO	ZnO 8410DL (zincite)	2 kg (sacs)	SSNANO (USA)	NC	Cosmétiques (anti-UV)
CuO	CuO	CuO 2810 NH (ténorite)			2810051916	Energie (synthèses chimiques, capteurs)
Ag	Ag	Ag 0118XH (cubique face centrée)			NC	Textiles (anti-bactérien)

Le tableau 17 est un bilan « Hygiène et Sécurité » des poudres industrielles choisies. Toutes possèdent un N°CAS permettant de les repérer dans les bases de données d'enregistrement^j des produits. Seuls les silices amorphes et l'argent ne possèdent pas de fiche toxicologique INRS. Depuis janvier 2016, la base de données « Fiches toxicologiques » de l'INRS est consultable sur tous supports (ordinateur, tablette, téléphone...). Deux fiches par substance sont disponibles : une fiche complète et une fiche synthétique regroupant les principales informations utiles au poste de travail. Elles sont des supports d'informations utiles en cas d'absence de fiche de données de sécurité (FDS) des produits. Les FDS sont généralement fournies avec les poudres ainsi que les fiches techniques (FT). Notons toutefois que le plus mauvais « bilan » concerne les silices SiO₂ A1 et A2 car le fabricant n'a transmis aucune fiche FDS et il n'existe pas de fiche toxicologique INRS. Les FT de ces deux poudres indiquant qu'il s'agit de silices amorphes, nous avons considéré que les fiches FDS des autres silices sont applicables à ces deux produits.

Tableau 17 : Bilan « Hygiène et Sécurité » concernant les poudres industrielles utilisées dans la thèse.

Poudre	Code	N° CAS	Référence fiche Toxicologique INRS	Présence d'une fiche FDS / FT ?
TiO ₂	A	13463-67-7	N°291	Oui / Oui
	B			Oui / Non
	C			Oui / Oui
	D			
	E			
SiO ₂	A1	Non renseigné	Non disponible	Non / Oui
	A2			
	B	112945-52-5		Oui / Oui
	C			Oui / Non
	D			
	E			
	244FP			112926-00-8
4850MR	112945-52-5	Oui / Oui		
ZnO	ZnO	1314-13-2	N°75	
CuO	CuO	1317-38-0	N°294	
Ag	Ag	7440-22-4	Non disponible	

^j L'American Chemical Society en charge de répertorier les substances chimiques en circulation dans le monde compte près de 142 millions de produits organiques et inorganiques enregistrés (<https://www.cas.org/about/cas-content>).

3.4. Echantillonnage des poudres

3.4.1. Introduction

Les poudres industrielles sont conditionnées dans des « big bags », pots, sacs et fûts en plastique ou contenant en verre et sont délivrées sous cette forme (plusieurs kg à plusieurs tonnes). Au sein de ces grands volumes, deux phénomènes majeurs peuvent se produire : l'attrition et la ségrégation des particules :

- l'attrition se produit lorsque les particules composant la poudre subissent un stress mécanique important lors de leur manipulation : des particules fines sont éventuellement produites à partir de la rupture d'autres particules par abrasion (déchargement d'une poudre dans un contenant à grande vitesse par exemple).
- la ségrégation est un terme général utilisé pour décrire l'inhomogénéité d'éléments dans un volume. Dans le cas des poudres, il s'agit d'une ségrégation par la taille des particules qui s'opère. Les particules grossières se retrouvent au fond du contenant quand les plus fines sont plutôt situées au-dessus.

L'attrition et la ségrégation sont très documentées dans l'ouvrage de Schulze [185] au travers des cas du stockage de poudres minérales et agricoles dans des silos. Schulze y explique notamment que la granulométrie d'une poudre directement prélevée dans un grand volume n'est pas représentative du lot initial, puisque la fraction prélevée en hauteur du contenant peut ne retenir que les particules fines et écarter les plus grossières si un phénomène de ségrégation s'est produit. L'inhomogénéité d'un échantillon de poudre peut donc impacter directement les résultats de la caractérisation en conduisant à des valeurs erronées (sur ou sous-estimation des surfaces spécifiques, observations en microscopie d'une seule partie de la population des particules, etc...).

Afin d'éviter ces problèmes et travailler avec des échantillons de poudres homogènes, un échantillonnage des matériaux s'est avéré nécessaire. Notamment, les techniques de caractérisation envisagées nécessitent l'emploi d'une quantité de matériau entre 10 mg et 20 g par expérience^k. Or, il est essentiel pour mener une caractérisation des poudres de qualité d'utiliser des échantillons qui restent représentatifs d'une quantité plus importante. En outre, la littérature souligne l'importance de travailler avec un même lot [186] et de vérifier l'homogénéité des échantillons au travers d'une intercomparaison des méthodes de caractérisation [187]. La surface spécifique ou la taille des particules sont des paramètres pertinents à investiguer pour ce faire.

L'étude de la littérature sur l'échantillonnage de poudres nous a conduits à envisager la combinaison de deux approches : l'échantillonnage rotatif et l'échantillonnage manuel dont les principes sont présentés dans les paragraphes suivants.

Mentionnons que les fournisseurs ne nous ont pas indiqué si les lots reçus étaient déjà échantillonnés et représentatifs des tonnages produits. Par ailleurs, nous n'avons aucune information sur les conditions environnementales de stockage (humidité, température). Malgré l'absence de ces renseignements, nous avons considéré que les poudres telles que réceptionnées étaient toutes un échantillon représentatif du tonnage produit mais avaient potentiellement subi un phénomène de ségrégation au cours du transport et du stockage.

^k Bien que cette quantité soit faible, nous souhaitons travailler sur le temps imparti de la thèse avec les mêmes lots de poudres afin de ne pas recommander les mêmes produits qui auraient pu venir de lots différents et seraient alors devenus une nouvelle source de variabilité dans les résultats.

3.4.2. Echantillonnage rotatif

L'échantillonnage rotatif est une approche recommandée pour obtenir des échantillons homogènes. En effet, d'après Haussonne *et al* [188] et Venables et Wells [189], un échantillonneur rotatif respecte « deux règles d'or » :

- échantillonner un matériau particulaire en mouvement.
- prélever plusieurs petites fractions du lot à intervalles de temps réguliers pour former le sous- lot plutôt, qu'une grande fraction en une seule fois.

Venables et Wells [189] ont notamment comparé 19 méthodes d'échantillonnage incluant des approches manuelles, automatiques ou semi-automatiques. L'échantillonneur rotatif ressort comme le plus pertinent des échantillonneurs de poudres sur la base de la comparaison des distributions granulométriques des particules des échantillons.

La figure 34 représente un schéma et une photographie de l'échantillonneur rotatif (PT100 Retsch) que nous avons mis en œuvre. L'échantillonnage avec cet appareil s'est déroulé sous sorbonne de laboratoire et l'opérateur est équipé d'un appareil de protection respiratoire (cagoule à assistance ventilée) en complément du dispositif de protection collective. Ceci est en accord avec les préconisations de l'INRS relatives à la manipulation de nanomatériaux en laboratoire [179].

Avec ce système, les poudres sont versées par l'opérateur dans la goulotte d'alimentation en vibration à la fréquence de 60 Hz. Sous l'effet de la vibration, les poudres circulent sur un rail en acier inoxydable relié à la couronne du diviseur d'échantillon en rotation à 110 tours par minute (rpm). La couronne répartit les poudres chutant dans le diviseur via la force centrifuge au sein de 10 flacons en verre de volume 500 mL \pm 2 vissés à la couronne. Le volume minimal d'alimentation des flacons est de 180 mL (ajustable avec la goulotte), volume recommandé par le fabricant pour une utilisation optimale de l'appareil et que nous avons suivi.

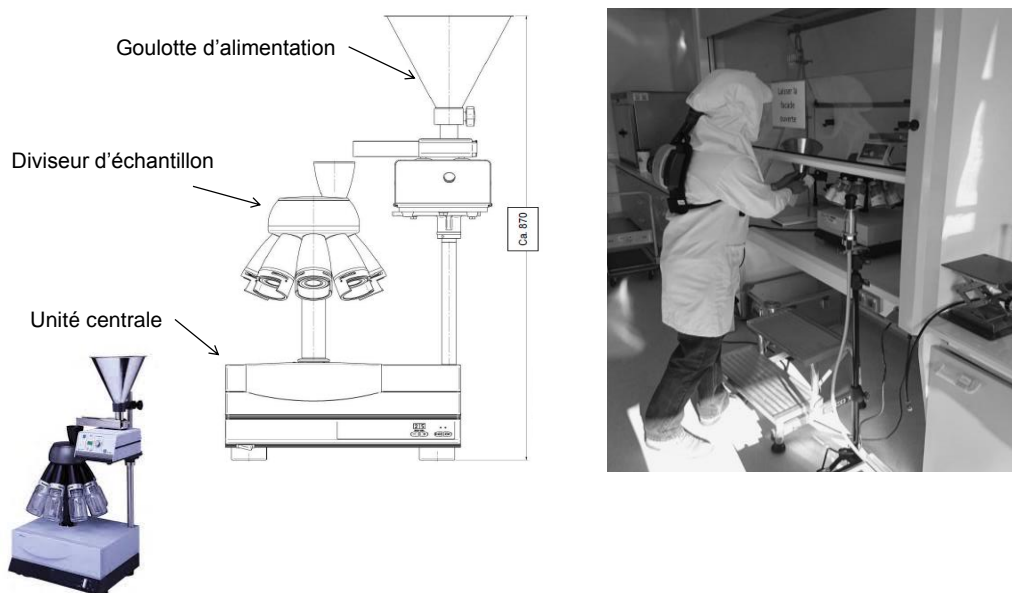


Figure 34 : Echantillonnage des poudres avec le diviseur d'échantillon rotatif PT 100 (Retsch).

Cette opération se déroule en continu, mais l'opérateur peut arrêter le système quand il le souhaite, notamment pour contrôler le niveau de poudre dans les flacons. Dans cette étape d'échantillonnage, nous avons positionné en supplément une caméra au-dessus de la goulotte d'alimentation afin de visualiser l'encombrement du col et d'adapter le versement de la poudre.

3.4.3. Echantillonnage manuel

Le choix de l'échantillonnage manuel est un recours pratique lorsque les contenants ne sont pas adaptés à l'échantillonnage avec un système mécanique (quantités à échantillonner faibles), ou quand les substances sont sensibles aux conditions environnementales (humidité). A titre d'exemple, l'application systématique de l'échantillonnage manuel de poudres est décrite dans l'article de Totaro *et al* [190]. Le JRC, centre de recherche de la Commission Européenne, doit fournir des matériaux de référence identiques à tous les organismes lui en faisant la demande. Dans ce centre, l'échantillonnage manuel des matériaux (reçus dans des contenants de 10 à 15 kg) est une succession de transferts des poudres dans des contenants de volumes de plus en plus petits par versement et agitation, ce, sous atmosphère inerte (Argon), et effectué par un personnel formé et dans des conditions de sécurité relatives à la manipulation de nanomatériaux en poudres (système de ventilation, équipements de protection individuelle).

Le choix d'échantillonner manuellement 10 à 15 kg de poudres est discutable car ceci représente déjà une grande quantité de poudre et va plutôt à l'encontre des recommandations de la norme ISO 11648-2 [191] relative à l'échantillonnage de matériaux particuliers en vrac. D'après ce document, notre cas (entre 500 g et 15 kg de poudre initiaux) correspond à un échantillonnage simple, visant à séparer un lot en plusieurs sous-lots via un système mécanique. Le nombre de sous-lots à produire se situe entre 10 et 30; le volume des sous-lots doit être au moins 10 fois inférieur à celui du lot de départ.

Aussi, dans notre démarche d'échantillonnage, nous avons mis en œuvre l'échantillonnage manuel pour répartir les 10 flacons de 180 mL contenant les poudres préalablement échantillonnées avec le diviseur PT100 Retsch en 20 sous-lots de 90 mL (flacons en verres de volume 100 mL \pm 2). L'échantillonnage manuel consiste à verser le plus équitablement possible la quantité de poudre du flacon 180 mL dans deux flacons de 100 mL. Cette opération se déroule dans les mêmes conditions de sécurité que l'échantillonnage rotatif. La vérification de la bonne répartition dans les deux flacons est réalisée via la pesée des échantillons finals (tarage préalable des flacons) avec une balance de laboratoire d'une précision 0.01 mg (XP205, Mettler Toledo).

Le paragraphe suivant est un résumé de notre démarche d'échantillonnage des matériaux réalisée avec les deux approches (échantillonnages rotatif et manuel).

3.4.4. Démarche d'échantillonnage

La figure 35 est le logigramme de la démarche d'échantillonnage réalisée. Les fûts de 15 kg ou 9 kg ont d'abord été échantillonnés avec le diviseur PT100 Retsch en sous-lots de 1 kg (échantillonnage # 1, voir la description de la méthode paragraphe 3.4.2 de ce chapitre). Les contenants, pots ou sacs de 500 g à 2 kg dont ceux de l'échantillonnage # 1 ont ensuite été échantillonnés avec le diviseur PT100 Retsch en 10 flacons de 180 mL (échantillonnage # 2). Ces 10 flacons ont été divisés manuellement dans une troisième étape en 20 sous-lots de 90 mL (échantillonnage # 3, voir la description de la méthode paragraphe 3.4.3 de ce chapitre). Au total, nous avons donc par poudre, 20 flacons de 90 mL représentant un total de 320 échantillons.

L'ensemble des échantillonnages s'est déroulé au pôle « Nano » de l'INRS. L'humidité relative de la pièce d'échantillonnage était comprise entre 40% et 50%, et la température entre 20°C et 22 °C.

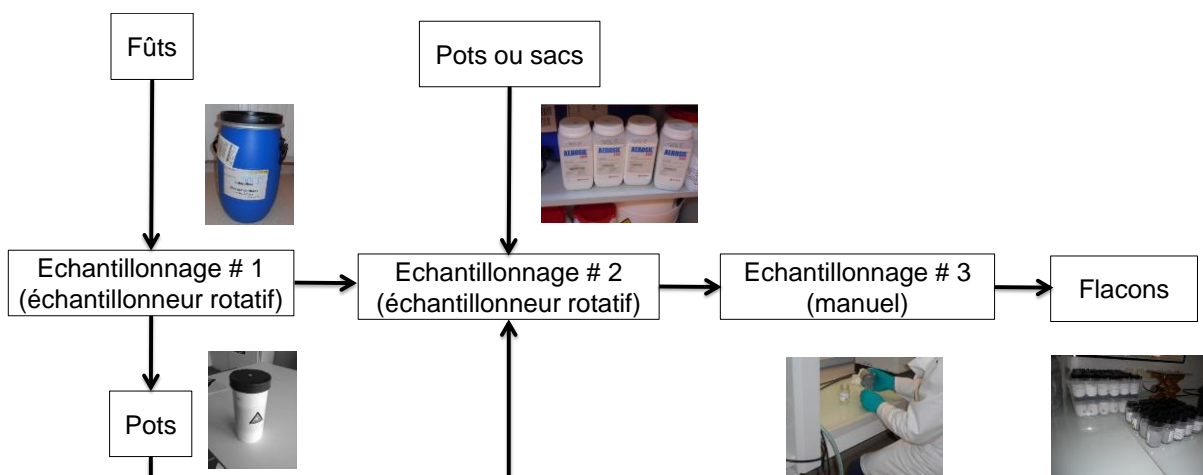


Figure 35 : Démarche de l'échantillonnage des poudres de la thèse.

Tous les échantillons ont été repérés avec une étiquette portant le pictogramme « nanomatériaux » préconisé par l'INRS (figure 36) et mentionnant :

- la date de l'échantillonnage.
- le nom du matériau et son code attribué.
- la masse totale du flacon (g).
- le numéro de l'échantillon (1,2 etc...).
- l'humidité et température de la pièce où s'est déroulé l'échantillonnage.

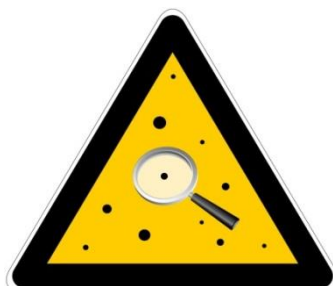


Figure 36 : Pictogramme « nanomatériaux » préconisé par l'INRS.

Pour vérifier l'homogénéité des échantillons, nous avons mis en place une intercomparaison des méthodes de caractérisation des poudres à échelle réduite qui sera présentée dans le chapitre suivant. Notamment, la surface spécifique externe et la distribution en taille des particules sont les critères que nous avons retenus d'après Tantra *et al* [187] pour démontrer la bonne réalisation de l'étape d'échantillonnage préparatoire aux expériences de caractérisation.

3.5. Traitement statistique des données

Notre étude implique la mobilisation de nombreuses techniques, à la fois sur les volets caractérisation des poudres et caractérisation des aérosols. Des comparaisons de situations dans les résultats sont nécessaires pour répondre aux différentes problématiques du sujet. A titre d'exemple :

- la pulvérulence d'une poudre avant et après conditionnement pour repérer un effet de l'humidité.
- plusieurs techniques ou appareils reposant sur le même principe de mesure pour démontrer leur équivalence.

Pour ce faire, disposer d'outils statistiques permettant de mettre en évidence des différences significatives dans les résultats lors des comparaisons est une solution intéressante.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes rapprochés du service de statistiques du Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE). Ce dernier a développé pour notre travail un outil d'intercomparaison de méthodes sous le logiciel R (version 3.4.0, logiciel libre et téléchargeable sur www.rstudio.com). Cet outil permet de réaliser des analyses descriptives, une analyse de variance (ANOVA) ainsi que des tests dits « post-hoc » de comparaisons de moyennes. La figure 37 illustre les différentes étapes du processus de fonctionnement de l'outil.

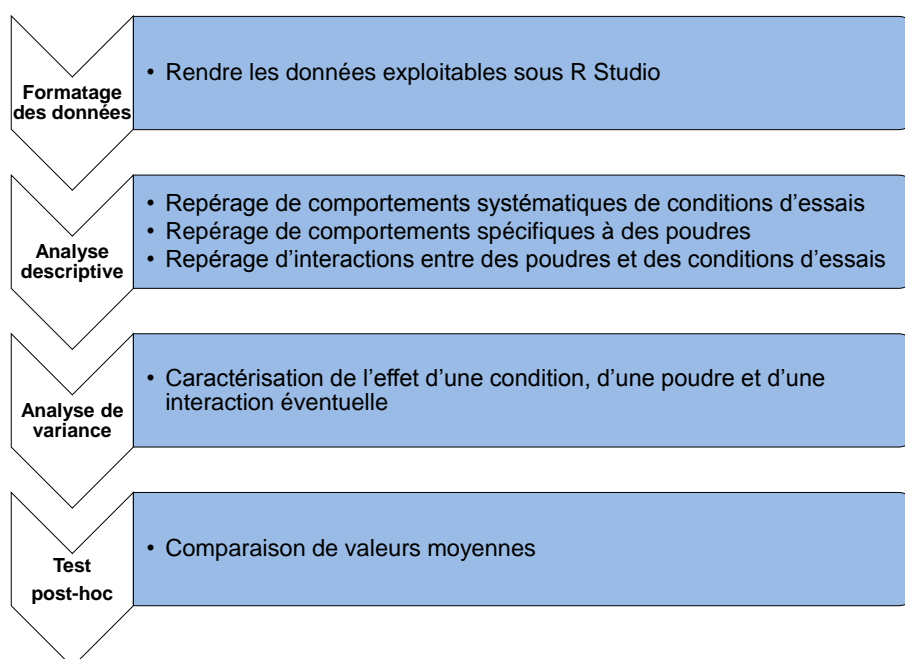


Figure 37 : Processus de fonctionnement de l'outil statistique d'intercomparaison de méthodes proposé par le LNE.

L'étape de formatage est indispensable. Il s'agit d'une transformation d'un tableau de données initial en format large (fichier .csv, entre 6 et 12 colonnes selon les données) en un tableau en format long (tableau en 3 colonnes). Nos données sont toujours structurées en triplé d'informations (nom de la poudre, la valeur mesurée associée à un paramètre, la condition opératoire ou l'appareil de mesure à comparer) et avec trois répliques.

Avec ce nouveau format, on applique ensuite une analyse descriptive des données. Il s'agit d'une observation de graphes reportant les valeurs des paramètres mesurés pour chaque poudre en fonction des différentes conditions. Un ou plusieurs croisements des fonctions (interactions) signifient qu'il y a un effet potentiel de la ou des conditions opératoires ou des appareils sur les valeurs des paramètres mesurés des poudres concernées.

Dans notre travail, nous supposons que les sources de différences significatives entre les valeurs peuvent provenir :

- de la poudre.
- de l'appareil ou de la condition opératoire.
- de l'interaction poudre-appareil ou poudre-condition opératoire.
- de l'erreur de mesure (résidu).

La troisième étape est une analyse ANOVA à mesures répétées sur un facteur intra avec réplication.

3.5.1. Modèle statistique de l'analyse ANOVA

Dans le modèle d'ANOVA développé, on note :

- p : le nombre de poudres (sujet).
- q : le nombre de modalités du facteur intra (condition opératoire ou appareil).
- r : le nombre de répétitions (répétitions des expériences) pour chaque croisement sujet x facteur intra (plan équilibré).

Le plan équilibré signifie que pour toute condition opératoire ou appareil, le nombre de répétitions est identique (pas de données manquantes).

Le modèle statistique utilisé est décrit par l'équation 22 :

$$x_{ijk} = \mu + \alpha_j + \tau_i + (\alpha\tau)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (22)$$

où x_{ijk} est la k -ième mesure de sujet i sur l'appareil ou la condition opératoire j ($i = 1, \dots, p$; $j = 1, \dots, q$; $k = 1, \dots, r$), μ est la moyenne générale, α_j est l'effet du facteur à effets fixes appareil ou condition opératoire avec la contrainte $\sum_{j=1}^q \alpha_j = 0$, τ_i est l'effet du facteur aléatoire sujet, $(\alpha\tau)_{ij}$ est l'effet de l'interaction aléatoire et ε_{ijk} est le résidu du modèle.

Le modèle statistique utilisé est décrit par l'équation 22 :

$$x_{ijk} = \mu + \alpha_j + \tau_i + (\alpha\tau)_{ij} + \varepsilon_{ijk} \quad (22)$$

où x_{ijk} est la k -ième mesure de sujet i sur l'appareil ou la condition opératoire j ($i = 1, \dots, p$; $j = 1, \dots, q$; $k = 1, \dots, r$), μ est la moyenne générale, α_j est l'effet du facteur à effets fixes appareil ou condition opératoire avec la contrainte $\sum_{j=1}^q \alpha_j = 0$, τ_i est l'effet du facteur aléatoire sujet, $(\alpha\tau)_{ij}$ est l'effet de l'interaction aléatoire et ε_{ijk} est le résidu du modèle.

Il s'agit d'un modèle à effets mixtes à un facteur fixe et un facteur aléatoire. Le facteur résultant de l'interaction est aléatoire.

La variance est ensuite décomposée selon le facteur inter (les sujets) et le facteur intra (condition opératoire ou appareil) selon l'équation 23 avec SC, la somme des carrés :

$$x_{ijk} - \bar{x} = (x_{ijk} - \bar{x}_{ij}) + (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_i - (\bar{x}_j - \bar{x})) + (\bar{x}_j - \bar{x}) + (\bar{x}_i - \bar{x}) \quad (23)$$

SC = total SC résiduelle SC interaction SC facteur intra SC inter-sujet

En notant S, les mesures individuelles (répétitions), A le facteur inter (poudres) et B (le facteur intra (appareil ou condition opératoire) on aboutit à l'équation 24 :

$$SC = SC_{S|A(B)} + SC_{A(B)} + SC_{(B)} + SC_A \quad (24)$$

Les parenthèses autour de B indiquent que les mesures sont répétées selon le facteur B.

3.5.2. Tests de l'ANOVA

Il s'agit d'appliquer 3 tests de significativité¹ avec le modèle d'ANOVA décrit précédemment sur la base d'une hypothèse H_0 supposant qu'il n'y a pas de différences significatives entre les valeurs testées. Pour ce faire, on applique la loi de Fischer de paramètres a et b notée F(a,b).

Pour tester **l'effet de la condition opératoire ou de l'appareil** sur les valeurs :

- si le facteur intra est à effets fixes, on teste alors $H_0 : \forall \alpha_j = 0$ versus $H_1 : \exists j_0 t. q. \alpha_{j_0} \neq 0$ (équation 25) :

$$F_B = \frac{CM_B}{CM_{AB \sim H_0}} F(q-1, (p-1)(q-1)) \quad (25)$$

- si le facteur intra est à effet aléatoire, on teste alors pour $H_0 : \sigma_\alpha^2 = 0$ versus $H_1 : \sigma_\alpha^2 \neq 0$ (équation 26) :

$$F_B = \frac{CM_B}{CM_{AB \sim H_0}} F(q-1, (p-1)(q-1)) \quad (26)$$

On utilise les mêmes statistiques de test car elles sont basées sur la même décomposition des carrés. La notation CM est le carré moyen obtenu en divisant la somme des carrés correspondante par son nombre de degré de liberté, noté ddl (voir tableau 18).

Pour mettre en évidence **l'effet de la poudre** sur les valeurs, on teste $H_0 : \sigma_\tau^2 = 0$ versus $H_1 : \sigma_\tau^2 \neq 0$ (équation 27) :

$$F_B = \frac{CM_A}{CM_{S|A(B) \sim H_0}} F(p-1, pq(n-1)) \quad (27)$$

Pour mettre en évidence **l'effet de l'interaction** sur les valeurs, on teste $H_0 : \sigma_{\alpha\tau}^2 = 0$ versus $H_1 : \sigma_{\alpha\tau}^2 \neq 0$ (équation 28) :

$$F_{AB} = \frac{CM_A}{CM_{S|A(B) \sim H_0}} F((p-1)(q-1), pq(n-1)) \quad (28)$$

¹ Chaque test est associé à un effet. On teste dans l'outil, l'effet de la condition opératoire ou de l'appareil (test 1), l'effet de la poudre (test 2), l'effet de l'interaction s'il y en a (test 3) sur les valeurs.

Tableau 18 : Tableau récapitulatif de l'analyse ANOVA utilisée dans ce travail.

Source de variation	ddl	SC	CM
Poudre (inter sujet (A))	p-1	SC_A	$SC_A/(p-1)$
Intra sujet condition opératoire ou appareil (B)	q-1	$SC_{(B)}$	$SC_{(B)}/(q-1)$
Intra sujet interaction A(B)	(p-1)(q-1)	$SC_{A(B)}$	$SC_{A(B)}/((p-1)(q-1))$
Intra sujet Erreur S A(B)	pq(r-1)	$SC_{S A(B)}$	$SC_{S A(B)}/pq(n-1)$

Une probabilité est associée à chaque fin de test pour rejeter ou accepter l'hypothèse H_0 . Cette probabilité est notée p-valeur. Il s'agit de la probabilité d'observer sous H_0 une valeur de la statistique au moins aussi grande que celle observée sur les données. Le risque de ne pas observer de différences significatives (H_0 vraie) est pris au niveau 5%.

Ainsi :

- lorsque p-valeur ≤ 0.05 \Rightarrow différences significatives entre les valeurs, donc **on rejette H_0** .
- lorsque p-valeur > 0.05 \Rightarrow pas de différences significatives entre les valeurs, donc **on accepte H_0** .

La dernière étape de l'analyse permet de réaliser des tests post-hoc qui comparent les valeurs moyennes des différentes conditions pour un ensemble de poudres, toujours à partir du jeu de données formaté. Dans les tests post-hoc, une condition est prise comme référence arbitrairement (l'utilisateur la choisit en l'indiquant dans l'outil). L'hypothèse H_0 reste la même que celle précédemment décrite, ainsi que le niveau de risque (5%) (calcul d'une p-valeur à chaque test de comparaison), le modèle d'ANOVA reste le même. On applique autant de tests de comparaisons que de conditions. Avec les tests post-hoc, on peut affirmer une équivalence entre deux conditions s'il n'y a pas de différences significatives.

Résumé du chapitre 3

Dans ce chapitre, la méthodologie expérimentale du travail de thèse a été présentée dans un premier temps. Celle-ci, établie sur la base de l'état de l'art, se déroule sur deux volets :

- la caractérisation des poudres.
- l'étude des méthodes de dustiness.

La caractérisation des poudres alimente d'une part, les réponses au premier objectif de la thèse inhérent à la proposition d'une démarche opérationnelle pour le repérage des nanomatériaux au travers de la comparaison des critères de la distribution en taille des particules et de la VSSA des substances. D'autre part, elle participe via la mesure de la surface spécifique, de la densité bulk et de la teneur en eau des matériaux, à répondre aux objectifs de mise en relations de caractéristiques des poudres avec celles de leurs aérosols et à l'étude de l'influence de l'humidité sur la pulvéulence.

Le lieu d'expérimentation des méthodes de dustiness (pôle « Nano » de l'INRS) ainsi que les matériaux de l'étude ont ensuite été présentés. Les matériaux choisis sont divisés en deux catégories :

- les poudres industrielles.
- les matériaux de référence.

Les poudres industrielles, au nombre de 16, ont été choisies selon trois critères relatifs à :

- leur représentativité sur les lieux de travail et aux tonnages produits.
- leur pureté.
- la variété de leurs surfaces spécifiques.

Présentées au travers d'un bilan global Hygiène et Sécurité et de quelques caractéristiques des fournisseurs, les poudres industrielles étudiées regroupent cinq dioxydes de titane, huit silices, une poudre d'oxyde de zinc, une poudre d'oxyde de cuivre et une poudre d'argent. Les matériaux de référence seront eux, présentés dans le chapitre 4 du manuscrit.

Au vu des quantités reçues (entre 500 g et 15 kg) et celles à utiliser (quelques mg à plusieurs g), un échantillonnage de ces poudres s'est avéré nécessaire et une démarche spécifique dans cet objectif a été initiée et réalisée suite à une étude de la littérature. Cet échantillonnage combine un diviseur de poudres rotatif et un échantillonnage manuel. La bonne homogénéité des échantillons fera l'objet d'une intercomparaison des méthodes de caractérisations dans la suite du travail, avec notamment la surface spécifique et la distribution en taille des particules comme critères d'évaluation.

Enfin, l'aspect statistique du traitement des données a été présenté. Il implique une analyse ANOVA à mesures répétées sur un facteur intra avec réplication.

CHAPITRE 4

Proposition d'une démarche opérationnelle de caractérisation des poudres pour le repérage des nanomatériaux

Dans ce chapitre, les résultats inhérents au premier volet expérimental du sujet de thèse seront exposés.

Dans un premier temps, nous présenterons la méthodologie de caractérisation des poudres en deux étapes que nous avons développée pour *in fine*, proposer une approche opérationnelle pour le repérage des nanomatériaux. Dans cette partie, les deux premiers paragraphes se focaliseront sur la présentation de l'intercomparaison des méthodes de caractérisation des poudres à laquelle nous avons associé des matériaux de référence pour valider les protocoles expérimentaux. Ensuite, les matériels et méthodes seront présentés suivant la méthodologie adoptée.

Dans un second temps, nous présenterons les résultats de la caractérisation des poudres suivant la méthodologie expérimentale, et la proposition de démarche opérationnelle lui faisant suite. Nous rappelons que cette proposition de démarche s'appuie sur la comparaison de la distribution en taille des particules constituantes des poudres et de leurs VSSA. Nous discuterons l'approche proposée à partir de nos résultats, et de ceux disponibles dans la littérature sur ce sujet.

4.1. Méthodologie de caractérisation des poudres

Dans le chapitre 2, nous avons montré que dans le contexte de l'évaluation des risques, la définition qu'il convient de suivre est celle recommandée par la Commission Européenne. Elle requiert de rechercher la distribution en taille des particules constituantes de la poudre (critère de référence) avec les meilleures méthodes disponibles. Les méthodes de microscopie électronique apparaissent comme les plus fiables à ce jour, mais elles sont difficiles d'accès en raison notamment de leur coût, du haut niveau de qualification requis pour manipuler les instruments et de leur caractère chronophage dans la réalisation des images et de leurs traitements. Ceci reste un frein pour les préventeurs. Le critère complémentaire de la Surface Spécifique en Volume (VSSA) déterminée par adsorption d'azote et pycnométrie hélium pourrait cependant apporter une solution. Néanmoins, la VSSA demeure peu étudiée sur sa capacité réelle pour repérer les poudres nanométriques, et de nombreuses questions quant à sa mise en œuvre persistent.

Dans ce contexte, nous avons choisi d'élaborer une méthodologie de caractérisation des poudres industrielles amenant à comparer les critères de la distribution en taille des particules constituantes et de la VSSA. Nous souhaitons étudier avec cette approche :

- la fiabilité du critère VSSA par rapport à celui de la distribution en taille.
- les avantages de l'adsorption d'azote par rapport à la microscopie (disponibilité des méthodes, coûts, complexité de préparation des échantillons, traitement des résultats).

La figure 38 schématise la méthodologie de caractérisation des poudres élaborée pour notre étude. Elle est structurée en deux étapes.

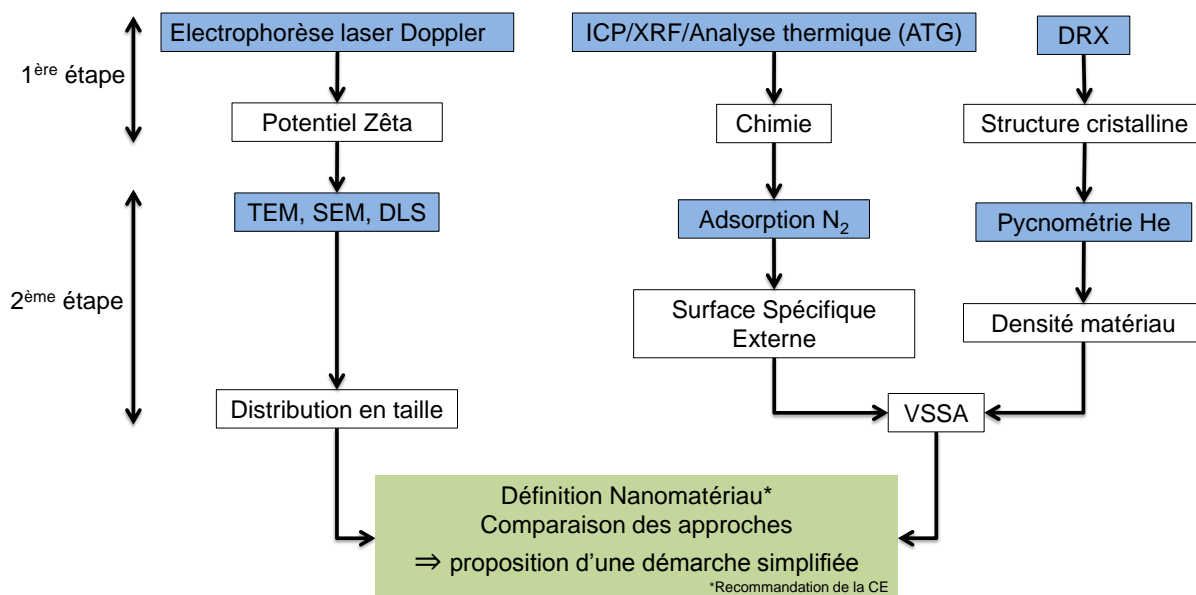


Figure 38 : Méthodologie de caractérisation des poudres élaborée pour le travail de thèse.

Le potentiel zéta est une information importante pour la formulation d'une suspension colloïdale (ou colloïde) stable en vue d'une analyse par microscopie électronique (TEM, SEM) ou la DLS [192-194]. La caractérisation de la composition chimique et de la structure cristalline interviennent quant à elles, dans la préparation des échantillons et l'analyse des résultats d'adsorption d'azote et de pycnométrie hélium pour la détermination de la VSSA. Cette première étape de caractérisation est importante à intégrer dans la méthodologie car les résultats de la distribution en taille des particules constitutives et de la VSSA sont très dépendants de la qualité de la préparation des échantillons.

La seconde étape est la mise en œuvre de la microscopie électronique TEM et SEM et de la DLS pour l'obtention de la distribution en taille des particules, et en parallèle, la détermination de la VSSA par adsorption d'azote (surface spécifique externe) et pycnométrie hélium (densité du matériau), ceci, avec les protocoles de préparation des échantillons optimisés grâce aux résultats de la première étape. Nous avons choisi pour la distribution en taille de confronter le TEM, le SEM et la DLS, car ce sont les méthodes qui, d'après l'étude de la littérature, apparaissent comme les plus robustes (TEM, SEM) ou les plus pratiques (DLS) (cf chapitre 2 paragraphe 2.1.4). Rappelons que la DRX est une méthode qui peut s'utiliser pour calculer un diamètre équivalent moyen de particule (cf chapitre 2 paragraphe 2.1.4). Nous incluons cet aspect lors de l'analyse des résultats relatifs aux critères « taille » et « VSSA ».

La première étape ayant une conséquence sur la préparation des échantillons de la seconde, les résultats de cette première phase de caractérisation seront présentés avec les matériels et méthodes.

4.1.1. Intercomparaison des méthodes de caractérisation et matériaux de référence associés

A l'instar du travail de Hackley et Stefaniak [195], nous avons mis en place une intercomparaison des méthodes de caractérisation pour :

- valider les protocoles expérimentaux relatifs à chacune des méthodes.
- s'assurer de l'homogénéité des échantillons.

Les paragraphes qui suivent décrivent cet exercice d'intercomparaison qui a mobilisé plusieurs laboratoires.

4.1.1.1. Présentation de l'exercice d'intercomparaison des méthodes de caractérisation des poudres

Une intercomparaison de méthodes demande de réunir au moins deux partenaires sur une même méthode, avec en commun un protocole établi et validé avec des matériaux de référence (voir le paragraphe suivant pour les matériaux de référence). Les partenaires peuvent avoir, pour une méthode donnée, un appareillage identique ou différent mais restant basé sur le même principe de mesure. Le tableau 19 répertorie les propriétés des poudres à caractériser, la méthode utilisée et son instrument associé et les partenaires impliqués dans l'exercice d'intercomparaison des méthodes que nous avons mené.

Parmi les instituts mobilisés, on retrouve :

- les ressources de l'INRS, dont les laboratoires Cancérogénèse, Mutagenèse et Reprotoxicité (CMR), Laboratoire d'Analyse Inorganique et de Caractérisation des Aérosols (LAICA), Métrologie des Aérosols (MA), Génération d'atmosphères et de Chimie Analytique Toxicologique (GCAT) et Chimie Analytique et Organique (CAO) localisés sur Vandœuvre-lès-Nancy.
- le Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE) et la plateforme CARMEN (Trappes).
- le laboratoire Matériaux Divisés, Interfaces, Réactivités, Electrochimie (MADIREL) rattachée à Aix-Marseille Université (AMU).
- les ressources de l'Institut Jean Lamour (IJL) dont les Centres Communs de compétences X-gamma (CC- X Gamma) et Microscopie Electronique et Microsonde (CC-MEM) de Nancy et l'Ecole Nationale Supérieure des Technologies et Industrie du Bois d'Epinal (ENSTIB)
- le Centralny Instytut Ochrony Pracy (CIOP) de Warsaw (Pologne) au travers du laboratoire Nanostruktur.

CHAPITRE 4 : Proposition d'une démarche opérationnelle de caractérisation des poudres pour le repérage des nanomatériaux

Tableau 19 : Propriétés physico-chimiques des poudres à caractériser, méthodes, appareillages et instituts partenaires associés.

Propriété de la poudre	Méthode	Instrument (Fabricant)	Institut partenaire (Laboratoire)
Potentiel zêta	Electrophorèse laser Doppler	ZetaSizer Nano ZS (Malvern)	INRS (CMR)
Composition chimique	XRF	MINIPAL 4 (Panalytical)	LNE
	ICP (couplage à de la Spectroscopie d'Emission Optique (OES))	ICP-OES Activa M (Horiba)	LNE
		Varian 720-ES (Agilent)	INRS (LAICA)
	ATG (teneur en eau)	HR83 (Mettler Toledo)	INRS (MA)
		TGA 2 (Mettler Toledo)	INRS (GCAT)
		TGA/DSC1 (Mettler Toledo)	AMU (MADIREL)
Q50 (TA Instruments)			
Analyse thermo-optique (FID) (analyse du carbone)	Sunset carbon analyzer (Sunset laboratory Inc.)	INRS (CAO)	
Structure cristalline	DRX	D8 Advance Cu (Brüker)	Institut Jean Lamour (CC-X Gamma)
		X'Pert PRO MPD (Panalytical)	LNE
Taille des particules	TEM	CM 200 (Philips)	Institut Jean Lamour (CC-MEM)
	SEM	Ultra Plus SEM-FEG (Zeiss)	LNE
	DLS	Vasco (Cordouan Technologies)	INRS (MA)
Surface spécifique externe (A_{Ex})	Adsorption d'azote (N_2)	ASAP 2020 (Micromeritics)	Institut Jean Lamour (ENSTIB)
		3Flex (Micromeritics)	AMU (MADIREL)
Densité matériau	Pycnométrie hélium	Accupyc 1340 (Micromeritics)	Institut Jean Lamour (ENSTIB)
		Accupyc 1340 (Micromeritics)	CIOP (Nanostruktur)

Le LNE est un organisme de référence pour de nombreux sujets concernant la métrologie, dont la « nanométrie » constitue actuellement une thématique majeure^m. Le MADIREL et l'IJL sont quant à eux, reconnus internationalement pour leurs travaux de recherche dans le domaine de la synthèse et de la caractérisation des matériaux. Il s'avérerait

^m Le LNE co-pilote depuis fin 2011 avec le réseau français C'Nano le « club nanométrie », réunissant des industriels, laboratoires de recherche publics et privés, associations etc... L'objectif est de faire progresser la communauté scientifique et technique, qui œuvre dans le domaine des nanotechnologies, sur ses pratiques de mesures au travers par exemple de campagnes d'intercomparaison de méthodes pour la mesure de la taille des particules (www.club-nanometrie.fr).

donc intéressant de solliciter ces structures dans notre étude afin de bénéficier de leurs expertises et savoir-faire.

Pour s'assurer de l'homogénéité de l'échantillonnage, il fallait que nous puissions comparer les surfaces spécifiques externes et les distributions en taille des particules constituantes avec la même méthode et le même protocole entre les laboratoires. Concernant la surface spécifique externe, ceci a pu être réalisé avec deux partenaires (MADIREL et ENSTIB) avec des appareils équivalents, tandis que pour la distribution en taille des particules constituantes, nos partenaires immédiats permettaient de comparer une même méthode (microscopie électronique) mais avec des appareils différents (TEM et SEM). Pour aller plus loin dans la vérification de l'homogénéité des échantillons, nous avons intégré deux propriétés supplémentaires que sont la teneur en eau déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG), et la densité du matériau mesurée par pycnométrie hélium. En effet, nous avons la possibilité pour ces deux propriétés d'avoir quatre laboratoires avec quatre instruments (la teneur en eau) et deux acteurs avec un même instrument (densité).

Chaque partenaire a reçu aléatoirement un flacon parmi les 20 échantillons des 16 poudres. Nous avons proposé un protocole de caractérisation pour chaque méthode, sauf si le laboratoire possédait déjà sa propre procédure. Pour valider les procédures, nous avons testé ces dernières au préalable sur les matériaux de référence. Une fois les procédures validées, la campagne de caractérisation a pu débuter. Trois répliques ont été réalisées par les laboratoires, sauf pour le potentiel zêta, la DRX, et la microscopie (un seul réplique pour ces trois méthodes). Afin de limiter au maximum les sources de variabilité dans les résultats, et notamment l'effet de l'opérateur, nous avons mené la quasi-totalité des expériences dans les laboratoires partenaires (nombreux déplacements effectués). Nous avons eu la possibilité de participer à l'analyse des résultats ICP-OES au laboratoire LAICA et à celle des expériences thermo-optiques au laboratoire CAO. Les expérimentations au CIOP et au LNE n'ont pas été réalisées par nos soins.

4.1.1.2. Présentation des matériaux de référence pour l'exercice d'intercomparaison des méthodes de caractérisation des poudres

Le terme « matériau de référence » désigne toute substance à l'état solide, liquide ou gaz, servant à évaluer les incertitudes de mesures d'une méthode donnée et assurer une traçabilité métrologique des résultats [196-198]. Plusieurs types de matériaux de référence existent. On distingue ainsi :

- les matériaux de référence certifiés (CRM).
- les matériaux de contrôle qualité (QRM).
- les matériaux de référence tests (RTM).

Un matériau de référence est toujours caractérisé par une homogénéité (propriétés mesurées identiques au sein du lot utilisé) et une stabilité (pas de modifications de la ou des propriétés mesurées au cours du temps). Il est préparé pour être adapté à un processus de mesurage donné.

Les CRM sont les garants de la traçabilité métrologique des résultats. En effet, ils permettent de vérifier pour une méthode:

- la répétabilité (qualité d'une mesure qui donne le même résultat lorsqu'elle est répétée de manière strictement identique dans un court intervalle de temps).
- la justesse (valeur peu entachée d'erreur de mesure).
- la reproductibilité (qualité d'une mesure qui donne le même résultat lorsqu'elle est répétée dans des conditions et à des époques différentes).

De fait, les validations et les étalonnages d'appareils d'une même technologie associés à la méthode sont réalisables avec les CRM et autorisent la comparaison des résultats. Les CRM sont distribués par des organismes spécialistes tels que, le National Institute of Standards and Technology (NIST), le Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) ou le Joint Research Center (JRC) et parfois des sociétés privées (Alfa Aesar Puratronic, Acro Organics) accompagnés de leur certificat qui fournit la valeur de la ou des propriétés spécifiées ainsi que l'incertitude de mesure (écart-type ou intervalle de confiance).

Les QRM ne sont pas certifiés pour la ou les propriétés ciblées mais permettent de vérifier une procédure de routine sur les appareils de mesure.

Les RTM développés par le JRC [190] sont garantis pour leur homogénéité grâce à leur méthode d'échantillonnage unique (cf chapitre 3 paragraphe 3.4.3) mais la stabilité des propriétés à long terme n'est pas encore démontrée.

Nos matériaux d'étude étant des poudres d'oxydes métalliques, nous avons choisi de rester au plus près de cette forme de la matière pour la validation des protocoles et avons choisi en conséquence des CRM, QRM ou RTM sous forme de poudre (ou de suspension colloïdale lorsque les techniques le nécessitaient). Notons que toutes les propriétés étudiées ne disposent pas d'un matériau de référence en poudre ou en suspension.

Le tableau 20 répertorie les différents matériaux de référence utilisés par les partenaires. La majorité des matériaux de référence choisis sont des CRM. Les protocoles proposés pour chaque méthode ont été réalisés en triplicatas sur ces matériaux de référence. Pour valider les protocoles, nous avons choisi de nous baser sur la valeur de référence et l'écart-type associé de la propriété certifiée ou indiquée. Ces dernières seront spécifiées dans les paragraphes concernés par les méthodes. Nous avons considéré que les protocoles étaient valides si l'écart (dénommé aussi le biais) de la valeur moyenne ne différait pas plus de $\pm 10\%$ par rapport à la valeur de référence, et que l'écart-type associé à la valeur moyenne mesurée était cohérent avec celui de la valeur de référence.

Tableau 20 : Matériaux de référence utilisés dans l'exercice d'intercomparaison. La lettre P indique que le matériau est en poudre tandis que la lettre S indique que le matériau est une suspension colloïdale.

Propriété certifiée	CRM	QRM	RTM	Etat du matériau	Chimie (nom du produit)	Fournisseur (laboratoire utilisateur)
Potentiel zêta		x		P/à disperser	SiO ₂ (preciZe®)	HiQ-Nano (CMR)
Composition chimique (XRF)	x			P	TiO ₂ (SRM154)	NIST (LNE)
	x			P	SiO ₂ (RS1/ SX36-10)	BAM/ Gravel (LNE)
	x			P	ZnO (référence 11137)	Alfa Aesar Puratronic (LNE)
	x			P	CuO (référence 40586)	Acros Organics (LNE)
Composition chimique (ICP)	x			S	Solutions Mono élémentaire (10 mg/mL)	NIST (LNE)
	x			P	SiO ₂ (SRM2696)	NIST (LAICA)
Composition chimique (teneur en eau)			x	P	SiO ₂ (NM 200)	JRC (MA, CAO, GCAT, MADIREL)
					SiO ₂ (NM 203)	
					ZnO (NM 110)	
Composition chimique (teneur en carbone)	Pas de matériau de référence					

Tableau 20 (suite).

Propriété certifiée	CRM	QRM	RTM	Etat du matériau	Chimie (nom du produit)	Fournisseur (laboratoire utilisateur)
Structure cristalline	x			P	Al ₂ O ₃ (SRM 676a)	NIST (LNE/CC-X Gamma)
Taille des particules (TEM)	x			S	SiO ₂ (ERM-FD 304)	JRC (CC-MEM)
Taille des particules (SEM)	x			S	SiO ₂ (ERM-FD 102)	JRC (LNE)
Taille des particules (DLS)	x			S	SiO ₂ (ERM-FD 304)	JRC (MA)
Surface spécifique externe (A _{Ex})	x			P	TiO ₂ (SRM1898)	NIST (ENSTIB, MADIREL)
Densité matériau	Pas de matériaux de référence					

4.1.2. Mesure de potentiel zêta : diffusion électrophorétique de la lumière (laser Doppler)

Note : En raison de nombreux problèmes techniques survenus pour la caractérisation de la poudre d'argent, les résultats relatifs à cette substance sont présentés dans l'annexe F. Par ailleurs, il n'a pas été possible de réaliser toutes les caractérisations sur l'ensemble des poudres, en particulier les silices SiO₂ 244FP et SiO₂ 4850MR. Les valeurs concernant ces deux matériaux peuvent donc ne pas figurer dans les tableaux et les graphes des résultats.

4.1.2.1. Introduction, principe, matériels et méthodes

Le potentiel zêta caractérise la charge électrique de surface des particules dans une suspension. Ce phénomène est décrit par le modèle de la double couche électronique de Stern, dans lequel, la distribution de charges électriques est fonction de la distance à la particule solide (figure 39). Le potentiel zêta correspond au point pour lequel il n'y a plus de charges électriques au voisinage de la particule. Sur la figure 39, une particule dans un solvant s'entoure de la charge électrique de signe opposé à celle de sa surface (création de la couche de Stern). Elle se repousse par répulsion électrostatique avec d'autres particules de même nature (non représentées sur la figure 39) dans la suspension. Cependant, lorsque le milieu cumule trop de charges électriques de signe opposé à celle de la couche de Stern, l'attraction électrostatique l'emporte sur la répulsion et les particules tendent à s'agréger. La mesure du potentiel zêta apporte donc une compréhension des causes de dispersion, d'agrégation ou de floculation.

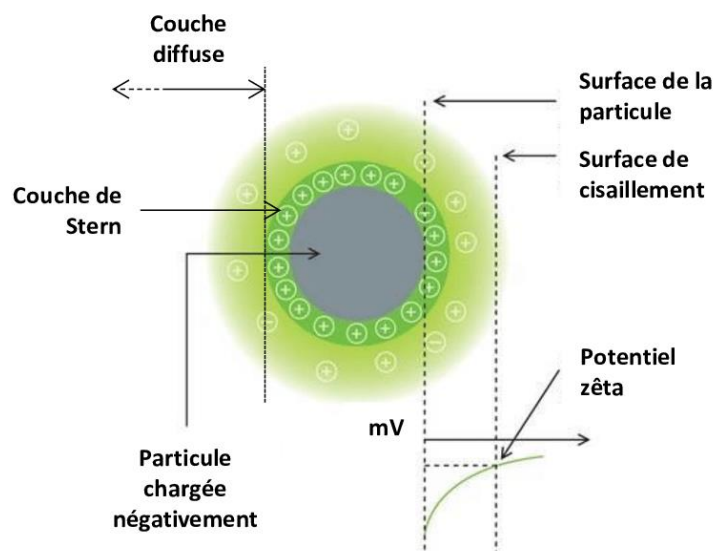


Figure 39 : Représentation de l'état de charge électrique d'une particule dans un solvant (source www.horiba.com).

Comme précédemment évoqué dans le premier paragraphe de ce chapitre, le potentiel zêta peut être utilisé comme un indicateur de la stabilité d'une suspension colloïdale. D'après Hackley et Ferraris [3], la stabilité d'un colloïde se définit comme un état de la dispersion pour lequel les particules ne s'agrègent pas, ou alors, très lentement (notion de vitesse d'agrégation évoquée par les auteurs). La microscopie électronique et la DLS nécessitent d'utiliser une suspension colloïdale stable pour les analyses. Il est donc essentiel de bien disperser les particules dans les media liquides utilisés pour préparer convenablement les échantillons pour ces deux méthodes avant l'analyse.

Le potentiel zêta se mesure indirectement à partir de la vitesse de déplacement des particules dans une suspension soumise à une différence de potentiel (principe de l'électrophorèse). Pour ce faire, on utilise une cellule à capillaire replié munie d'électrodes écartées d'une distance connue (figure 40). Les particules chargées négativement migrent vers l'électrode de signe opposé à leur charge et vice-versa. A l'origine, la mesure de la vitesse de déplacement se faisait par observation vidéo, mais depuis plusieurs années maintenant, la diffusion électrophorétique de la lumière par les particules avec effet Dopplerⁿ est utilisée [199]. La théorie associée à cette méthode pour la détermination du potentiel zêta est celle de Smoluchowski [200].

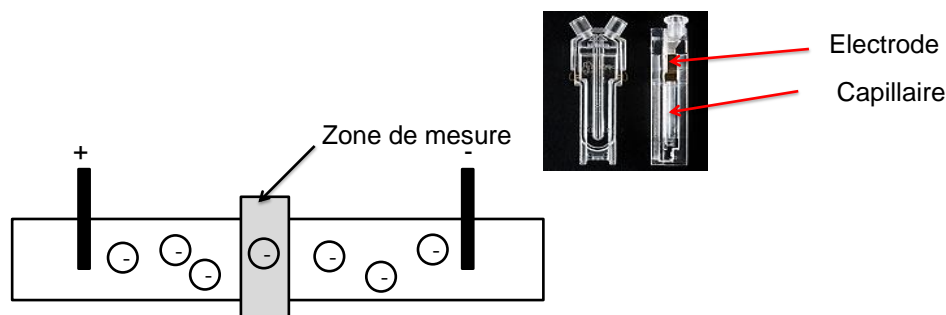


Figure 40 : Schéma et photographie d'une cellule de mesure du potentiel zêta (appareil Zetasizer Nano ZS, Malvern).

ⁿ L'effet Doppler est le décalage en fréquence d'une onde (dans notre cas ici, l'onde électromagnétique) observé entre les mesures à l'émission et à la réception, lorsque la distance entre l'émetteur et le récepteur varie au cours du temps.

La vitesse de déplacement des particules V_d (m/s) dans la suspension permet de calculer la mobilité électrophorétique μ_e connaissant le champ électrique E (V/m) appliqué à la suspension (équation 29) :

$$\mu_e (m^2/V/s) = \frac{V_d}{E} \quad (29)$$

Le potentiel zêta ζ (équation 30), exprimé dans les unités pratiques en mV, est déterminé à partir de la mesure de la mobilité électrophorétique μ_e suivant la loi de Henry [199] :

$$\zeta (V) = \frac{3\mu_e\eta}{2\varepsilon f(\kappa a)} \quad (30)$$

Avec :

- η , la viscosité dynamique du milieu (kg/m/s).
- ε la constante diélectrique du milieu.
- $f(\kappa a)$ la fonction de Henry.

Une suspension colloïdale est considérée comme stable dès lors que le potentiel zêta est supérieur à $|30| \text{ mV} \pm 5$ [192]. Des potentiels zêta proches de 0 mV indiquent une très mauvaise stabilité de la suspension, et les particules tendent donc à s'agglomérer.

Les paramètres influençant notablement le potentiel zêta, et donc la stabilité d'un colloïde, sont le **pH**, la **concentration**, la **présence de plusieurs espèces chimiques** dans le milieu et la **nature du solvant** [192-194].

Pour les mesures de potentiel zêta, nous avons utilisé l'instrument ZetaSizer Nano ZS (Malvern), basé sur la diffusion électrophorétique de la lumière (laser Doppler). Afin de formuler des dispersions optimisées en vue d'une utilisation pour la microscopie TEM et DLS^o, nous avons choisi de nous focaliser sur une étude du potentiel zêta en fonction du pH du milieu de dispersion au préalable. En effet, le fabricant recommande de travailler avec le ZetaSizer Nano ZS sur des suspensions peu concentrées (0.5 mg/mL) et en privilégiant des solvants aqueux, réduisant alors le champ d'étude des paramètres d'influence du potentiel zêta précités.

Les détails concernant la préparation des échantillons et les mesures de potentiel zêta sont présentés dans l'annexe B. Le paragraphe suivant présente les formulations des suspensions colloïdales choisies suite à l'étude du potentiel zêta en fonction du pH.

4.1.2.2. Potentiel zêta en fonction du pH du milieu de dispersion et formulation des suspensions colloïdales

Les figures 41 à 43 présentent l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH du milieu de dispersion, respectivement pour les TiO_2 , les SiO_2 , le ZnO et le CuO . Nous avons principalement travaillé dans un milieu aqueux sauf pour deux poudres se dispersant difficilement dans l'eau (SiO_2 D et CuO) et pour lesquelles, nous avons utilisé un mélange eau/isopropanol dans les proportions 50/50. Nous indiquons sur ces graphes, les différentes zones de stabilité des suspensions.

^o Pour le SEM, un protocole spécifique de préparation des échantillons a été utilisé par le LNE. Ce protocole n'intègre pas de mesure de potentiel zêta pour la formulation des colloïdes et pour des raisons de confidentialité, nous ne pouvons le détailler davantage.

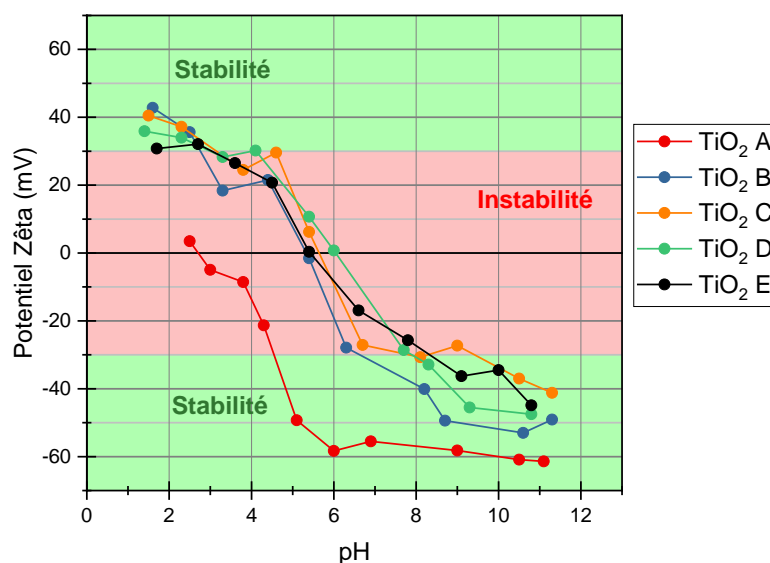


Figure 41 : Potentiel zêta des particules de TiO₂ en fonction du pH de la suspension colloïdale (eau MilliQ 180 Ω- 0.5 mg/mL). Mesures effectuées à l'aide du ZetaSizer Nano ZS (Malvern).

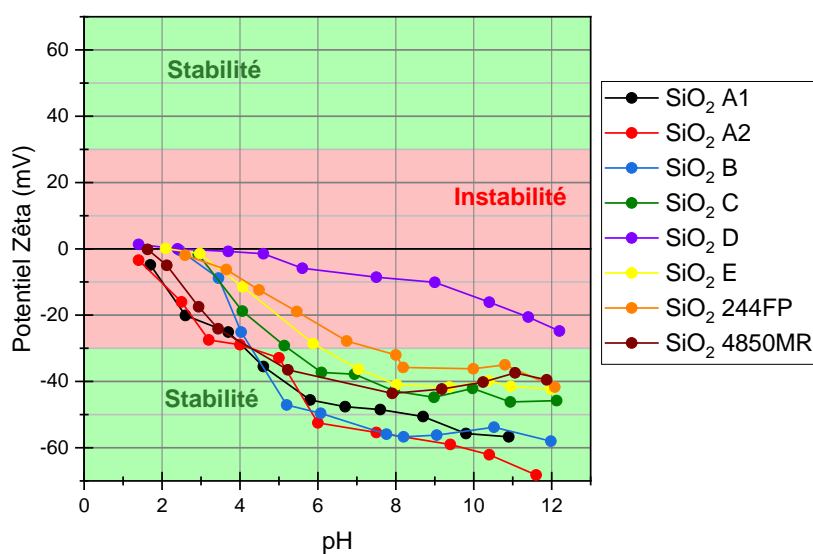


Figure 42 : Potentiel zêta des particules de SiO₂ en fonction du pH de la suspension colloïdale (eau MilliQ 180 Ω - 0.5 mg/mL sauf SiO₂ D, mélange eau MilliQ 180 Ω - isopropanol 50/50 - 0.5 mg/mL). Mesures effectuées à l'aide du ZetaSizer Nano ZS (Malvern).

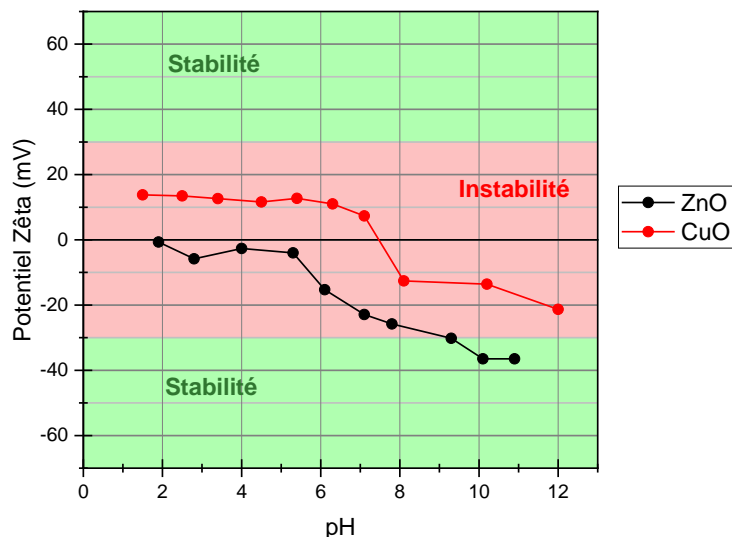


Figure 43 : Potentiel zêta des particules de ZnO et CuO en fonction du pH de la suspension colloïdale (eau MilliQ 180 Ω - 0.5 mg/mL pour ZnO et mélange eau MilliQ 180 Ω - isopropanol 50/50 – 0.5 mg/mL pour le CuO). Mesures effectuées à l'aide du ZetaSizer Nano ZS (Malvern).

On observe que pour les poudres de TiO_2 , un milieu basique (pH allant de 8 à 12) ou acide (pH allant de 2 à 4), permet d'obtenir une suspension stable, ce qui est en accord avec la littérature [193]. Seul le TiO_2 A possède une gamme de stabilité plus large allant de presque 5 jusqu'à 12 unités de pH. Ceci peut s'interpréter notamment par le fait que des résidus anioniques des solvants de synthèse (procédé sulfate) peuvent se retrouver encore au sein de la poudre de TiO_2 et enrichissent alors davantage le milieu de dispersion en anions. Le TiO_2 étant un matériau naturellement chargé négatif, la zone de stabilité est davantage repoussée dans la zone neutre.

Pour les silices, toutes sont très stables (sauf SiO_2 D) sur une plage d'unités de pH allant de presque 6 à 12. A l'instar des TiO_2 , les particules sont naturellement chargées négativement en surface, ce qui permet d'avoir une large gamme de stabilité dans les milieux de dispersion aqueux. Pour ce groupe de substances aussi, il est probable que des espèces anioniques résiduelles des procédés de synthèse soient présentes encore au sein des poudres et enrichissent alors le milieu en charges négatives. On ne relève en effet presque pas de valeurs de potentiel zêta supérieures à 0 mV pour ces matériaux. Le cas de la SiO_2 D est en revanche surprenant. La mauvaise dispersion de la poudre dans l'eau témoigne d'un caractère hydrophobe évident, que nous interprétons par la possible présence d'un revêtement à la surface des particules, indication qui n'a pas été fournie par le fabricant par ailleurs. Avec un revêtement de surface, la SiO_2 D ne serait alors plus chargée négativement, ce qui expliquerait de fait, la moins bonne stabilité observée.

Le ZnO est stable sur une gamme d'unités de pH très restreinte allant de 10 à 11. Cet oxyde métallique est instable en dessous de cette plage d'unité de pH car une réaction chimique se déroule lorsque le pH de la dispersion diminue (dissolution). Quant au CuO, il s'avère être instable sur toute la gamme de pH, notamment car il nous a été difficile de le disperser dans l'eau, à l'instar de la SiO_2 D.

Le tableau 21 regroupe les formulations des suspensions colloïdales choisies pour les analyses TEM et DLS suite à l'étude du potentiel zêta en fonction du pH. La formulation d'une suspension désigne pour notre travail, l'ensemble représenté par le milieu de dispersion, la concentration et le pH du milieu correspondant au potentiel zêta de stabilité. Les potentiels zêta indiqués sont les plus hautes valeurs obtenues (en valeur absolue). Les essais n'ayant pu être répétés, nous n'indiquons pas l'incertitude de mesure liée à la répétabilité.

Tableau 21 : Formulations des suspensions colloïdales stables suite aux mesures de potentiel zêta.

Poudre	Solvant	Concentration (mg/mL)	pH	Potential zeta correspondant (mV)
TiO ₂ A	H ₂ O MilliQ	0.5	11.1	-61.4
TiO ₂ B			10.6	-53.0
TiO ₂ C			11.3	-41.2
TiO ₂ D			10.8	-47.5
TiO ₂ E			10.8	-44.9
SiO ₂ A1			10.9	-56.7
SiO ₂ A2			11.6	-72.2
SiO ₂ B			11.9	-58
SiO ₂ C			10.9	-46.2
SiO ₂ D			H ₂ O MilliQ/isopropanol (50/50)	
SiO ₂ E	H ₂ O		11.9	-42.3
SiO ₂ 244FP			12.1	-41.7
SiO ₂ 4850MR			7.9	-43.6
ZnO			10.9	-36.5
CuO	H ₂ O MilliQ/isopropanol (50/50)		12	-21.3

Nous avons choisi de travailler systématiquement en milieu basique car il permettait d'avoir une même condition de milieu pour l'ensemble des matériaux tout en étant garant d'une stabilité de la suspension. C'est en effet dans cette gamme de pH basiques que l'ensemble des matériaux s'est révélé très stable, bien que les TiO₂ (sauf TiO₂ A) auraient pu être dispersés en milieu acide. On note que la SiO₂ A2 est la poudre la plus stable dans l'eau avec un potentiel zêta de -72.2 mV, la moins stable étant la SiO₂ D dans un mélange eau/isopropanol (50/50) avec un potentiel zêta de -14.7 mV à pH 12.2. Les formulations indiquées pour la SiO₂ D et le CuO sont les plus stables que nous ayons pue obtenir. Bien que les valeurs de -14.7 mV et -21.3 mV indiquent respectivement pour ces deux poudres des dispersions peu stables, nous avons conservé ces formulations pour les analyses TEM et DLS. Soulignons que nous n'avons pas étudié la stabilité dans le temps des suspensions colloïdales formulées, aussi, ces dernières ont été utilisées immédiatement pour la préparation des échantillons TEM ou pour l'analyse DLS.

4.1.3. Caractérisation de la composition chimique : thermogravimétrie (ATG), fluorescence X (XRF) et plasma à couplage inductif - Spectrométrie à Emission Optique (ICP-OES)

4.1.3.1. Composition chimique de surface

La caractérisation de la composition chimique de surface des poudres avait pour objectif de déterminer la teneur en eau et la quantité de carbone afin d'élaborer un protocole de

dégazage des échantillons de poudres avant les analyses d'adsorption d'azote et de pycnométrie hélium. En effet, pour ne pas sous-estimer les mesures de surfaces spécifiques et de densité des matériaux, il est nécessaire de préparer convenablement les échantillons de poudres via cette opération de dégazage [5, 75].

L'eau et le carbone sont supposés être les principales espèces chimiques naturellement adsorbées à la surface des particules dans l'hypothèse où ces dernières sont pures (pas de revêtement de surface et pas de mélange de poudres).

4.1.3.1.1. Détermination de la teneur en eau par analyse thermogravimétrique (ATG)

La détermination de la teneur en eau des poudres est réalisée par analyse thermogravimétrique (ATG). Cette technique consiste à mesurer la perte de masse d'un échantillon chauffé selon un programme de température. Dans notre étude, l'ATG a été réalisée à l'aide de quatre thermobalances de deux types technologiques : chauffage halogène et chauffage conventionnel (four) pour la détermination de la teneur en eau des matériaux.

Le tableau 22 décrit les instruments utilisés. Une photographie des appareils HR83, TGA 2 et Q50 sont en annexe C.

Tableau 22 : Caractéristiques des thermobalances utilisées pour la détermination de la teneur en eau des poudres.

Instrument	Gamme de températures	Gaz de balayage	Précision	Masse d'échantillon minimale	Logiciel associé
HR83	RT-200°C	aucun	1 mg	2 à 10 g	Aucun
TGA 2	RT-1100°C	azote hélium air	0.1 µg	10 mg	STAR ^e
TGA/DSC1	RT-1600°C				
Q50	RT-1000°C	argon azote air oxygène			Q Series

L'analyseur halogène HR83 (Mettler Toledo) est une thermobalance dédiée à la mesure de la teneur en eau de matériaux de type poudres organiques ou minérales. Comparés aux thermobalances conventionnelles qui requièrent des temps de chauffe longs (plusieurs heures) et l'utilisation de gaz (risques anoxiques, explosifs etc...), les analyseurs halogènes sèchent les échantillons plus rapidement, sans gaz, et de manière plus uniforme (géométrie de la lampe halogène) assurant *a priori* une bonne répétabilité des mesures. Cependant, aucune étude à ce jour n'a démontré la performance de ces instruments en termes de fiabilité pour la détermination de la teneur en eau. Il était donc nécessaire d'assurer la pertinence de son utilisation dans le cadre de notre travail au travers d'un exercice d'intercomparaison. Pour ce faire, les technologies conventionnelles choisies sont celles disponibles dans les laboratoires partenaires (TGA 2, modèle « Grand Four » et TGA/DSC1 (Mettler Toledo), Q50 (TA Instruments)). En outre, la technologie halogène est apparue comme représentative (utilisation dans l'industrie et les laboratoires [201]).

Le tableau 23 montre les programmes de température utilisés pour l'intercomparaison des thermobalances.

Tableau 23 : Programmes de chauffe utilisés avec les différentes thermobalances. TA est l'abréviation de température ambiante.

Instrument	Gaz de balayage et débit	Segment 1	Segment 2
HR83	Aucun	TA jusqu'à 200°C @ 10°C/min	200°C/45 min
TGA 2	hélium @ 40 mL/min	TA jusqu'à 500°C @ 10°C/min	500°C/15 min
Q50	azote @ 40 mL/min		
TGA DSC1			TA jusqu'à 800°C @ 10°C/min

Deux segments ont été utilisés pour la HR83, TGA 2 et Q50. Le segment 1 permet de désorber l'eau des matériaux. On peut en effet considérer que les molécules d'eau désorbent sur l'intervalle de la température ambiante (TA) jusqu'à 300°C [202, 203]. Pour la HR83, le segment 1 a été limité à 200°C car il s'agit de la température maximale de chauffe atteignable par l'instrument tandis que pour les autres technologies, nous avons programmé des températures de chauffe plus élevées pour s'assurer de la complète désorption de l'eau après 200°C. Le segment 2 sert à repérer l'établissement d'un plateau de perte de masse comme illustré sur la figure 44 (exemple d'un thermogramme obtenu pour la poudre de TiO₂ E sur la HR83), qui témoigne de la fin du processus de désorption. Nous avons considéré que le processus de désorption de l'eau était terminé lorsque la masse de l'échantillon n'évoluait plus sur une durée minimale de 30 minutes.

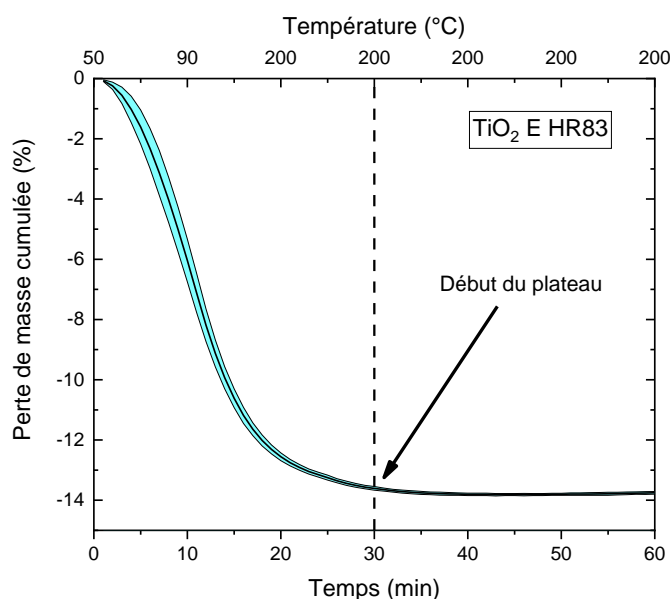


Figure 44 : Thermogramme typique de la poudre de TiO₂ E obtenu avec la thermobalance HR83. Les incertitudes de mesures sont représentées sur ce thermogramme moyen de trois essais par la surface bleue qui entoure la courbe.

La perte de masse cumulée sur l'intervalle TA-200°C a été déterminée selon l'équation 31 :

$$\text{Teneur en eau (\%)} = \frac{m_E - m_{ES}}{m_E} \times 100 \quad (31)$$

Avec m_E la masse initiale de l'échantillon et m_{ES} la masse de l'échantillon sec.

Les protocoles testés sur les poudres de référence, NM 200, NM 203 et NM 110 ont permis de retrouver les valeurs de teneurs en eau attendues pour tous les appareils (tableau 24). Ces derniers ont donc été validés pour la mise en œuvre sur les poudres industrielles.

Les poudres ont été utilisées sans autre préparation préalable exceptées les poudres de SiO₂ C, D et E qui ont dû être pastillées avec une presse hydraulique pour limiter le relargage de particules sous le flux de gaz. En effet, des expériences préliminaires, suite aux mesures sur les références, ont montré une instabilité des balances de technologie conventionnelle avec ces trois matériaux. Le pastillage n'entraîne pas de modification de structure des poudres d'après les travaux de Hamdi *et al* [175] et Balard *et al* [176].

Tableau 24 : Résultats des mesures de la teneur en eau des poudres de référence avec les différents appareils. Les incertitudes de mesure indiquées correspondent à un écart-type (n = 3). En raison d'une trop faible quantité de NM 110, la mesure de la teneur en eau pour cette poudre de référence n'a pas été réalisée avec la HR83.

Poudre	Teneur en eau moyenne (% poids)				Valeur cible (% poids)
	HR83	TGA/DSC1	TGA 2	Q50	
NM 200	7.3 ± 0.8	6.5 ± 0.8	7.6 ± 0.15	7.6 ± 0.4	7.5
NM 203	1.6 ± 0.15	1.8 ± 0.06	1.7 ± 0.2	1.6 ± 0.3	1.5
NM 110		1.4 ± 0.3	2 ± 0.9	1.9 ± 0.3	2

Cette intercomparaison a fait l'objet d'un article scientifique dans lequel nous avons démontré que la technologie halogène est fiable pour la détermination de la teneur en eau de poudres [204]. Outre, l'écart-type obtenu sur les valeurs de référence compris entre ± 0.20%, les biais entre ± 10%, il n'a pas été observé de relation linéaire entre les biais pour les valeurs de teneurs en eau cibles sur cet appareil (figure 45). Une relation linéaire entre les biais témoigne d'une dérive de l'appareil. Soulignons également que l'analyse de ces données avec l'outil de statistiques n'a pas mis en évidence de différences significatives entre les valeurs des teneurs en eau mesurées par les appareils sur les poudres industrielles (p-valeur > 0.95). Ceci a permis de diffuser plus largement les preuves de la performance de la technologie halogène au-delà du cadre de notre travail. Par ailleurs, ces résultats attestent aussi de l'homogénéité des poudres échantillonnées selon le protocole décrit dans le chapitre précédent.

Par suite, nous présenterons les résultats de teneurs en eau des poudres industrielles concernant uniquement l'appareil HR83.

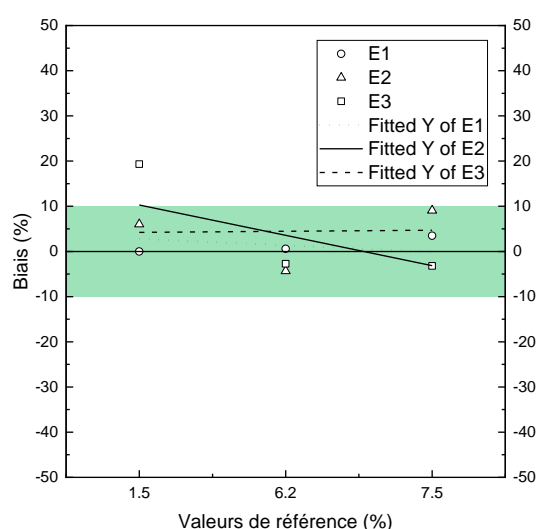


Figure 45 : Evolution des biais des teneurs en eau mesurées par rapport aux valeurs de référence entre les différents réplicas (E1, E2 et E3) pour l'appareil HR83.

4.1.3.1.2. Détermination de la teneur en carbone par analyse thermo-optique

La spéciation du carbone organique et du carbone élémentaire a été réalisée par une analyse thermique à deux étapes. Cette analyse repose sur la stabilité thermique du carbone élémentaire et sa température d'oxydation élevée, supérieure à 500°C, qui permettent de le différencier des carbones organiques qui se volatilisent à plus basses températures.

L'appareil thermo-optique utilisé pour l'analyse est le Sunset carbon analyzer (Sunset laboratory Inc.), seul analyseur de carbone thermo-optique distribué actuellement en Europe [205, 206].

Avec ce dispositif, la poudre est chauffée, dans un premier temps, jusqu'à 650°C, pendant 10 minutes sous un flux d'hélium dans un four de combustion. Le carbone organique est vaporisé puis oxydé en dioxyde de carbone (CO₂) en traversant un four de post-oxydation à 800°C contenant de l'oxyde de manganèse, avant d'être réduit en méthane (CH₄) et dosé dans un détecteur par ionisation de flamme (FID). Dans un second temps, le carbone élémentaire est brûlé par combustion à 850°C sous un flux d'hélium et d'oxygène. Le carbone est directement oxydé en CO₂ puis réduit en CH₄ pour être dosé par FID.

La difficulté réside dans la tendance que va avoir la fraction la moins volatile et la plus thermosensible des composés organiques volatils, à pyrolyser dans le four et générer une quantité de carbone pyrolytique qui sera dosée avec le carbone élémentaire, entraînant sa surestimation. Pour limiter ce biais, un faisceau laser (630 nm) suit la variation des propriétés de transmission et de réflexion de l'échantillon collecté sur un filtre en fibres de quartz tout au long de l'analyse et enregistre les modifications imputables au carbone pyrolytique.

Seul le carbone organique des substances volatilisées a pu être distingué et est rapporté sous le terme de « carbone organique ». Le « carbone élémentaire » regroupe pour sa part, le carbone élémentaire natif, déjà présent dans la poudre à l'état de carbone pur et le carbone pyrolytique issu de la dégradation thermique des espèces organiques non volatilisées.

Pour chaque analyse, la poudre ou un fragment de pastille (SiO₂ C, D et E), a été déposé sur un poinçon de filtre de quartz d'une surface de un centimètre carré (10 à 30 mg d'échantillon), lui-même déposé sur une spatule en quartz, l'ensemble ayant été précédemment décarboné par un passage de plusieurs minutes dans le four à 930°C sous atmosphère oxydante. Les thermogrammes ont été enregistrés avec le logiciel Carbon Analysis.

4.1.3.1.3. Résultats de la caractérisation de la composition chimique de surface des poudres

Les résultats de la détermination des teneurs en eau et en carbone des poudres sont présentés dans le tableau 25. Les valeurs des teneurs en eau du groupe des TiO₂ couvrent près de deux ordres de grandeur de 0.32 % (TiO₂ A) jusqu'à 13.8% (TiO₂ E). Pour les silices, les teneurs en eau s'étendent sur une gamme aussi large de 0.42% (SiO₂ A2) à 14.64% (SiO₂ 4850MR). Le CuO et le TiO₂ A s'avèrent être les poudres les plus sèches, tandis que la majorité des poudres appartient à la catégorie des matériaux secs (teneurs en eau < 5%^P).

Ces faibles teneurs en eau relatives ne sont pas surprenantes dans la mesure où les poudres sont synthétisées via des procédés mettant généralement en jeu une étape finale de séchage à haute température (> 1000°C) (voir annexe A). Nous reviendrons cependant

^P Le caractère plus ou moins humide d'une poudre dans notre travail est évalué sur la base du classement de Van Duuren-Stuurman *et al* [52].

dans le prochain chapitre sur ces valeurs de teneurs en eau en les confrontant notamment avec les surfaces spécifiques. Ces deux propriétés sont liées et expliquent en partie le caractère hydrophile/hydrophobe des poudres qui nous intéressera pour l'étude de l'influence de l'humidité sur la pulvérulence.

Tableau 25 : Résultats de la caractérisation de la teneur en eau et de la teneur en carbone des poudres industrielles. Les incertitudes de mesures indiquées correspondent à un écart-type ($n = 3$). La LOD pour les teneurs en carbone correspond à 0.0010%.

Poudre	Teneur en eau (% poids)	Teneur en carbone organique (% poids)	Teneur en carbone élémentaire (% poids)
<i>(HR83)</i>			
TiO ₂ A	0.32 ± 0.030	0.0050 ± 0.0010	< LOD
TiO ₂ B	0.83 ± 0.030	0.0050 ± 0.0010	0.0030 ± 0.0010
TiO ₂ C	2.75 ± 0.040	0.012 ± 0.0010	0.0010 ± 0.00010
TiO ₂ D	2.63 ± 0.030	0.0080 ± 0.0010	0.0010 ± 0.00010
TiO ₂ E	13.80 ± 0.040	0.076 ± 0.0020	< LOD
SiO ₂ A1	0.42 ± 0.010	0.080 ± 0.026	0.98 ± 0.13
SiO ₂ A2	0.43 ± 0.010	0.090 ± 0.0010	1.77 ± 0.020
SiO ₂ B	0.43 ± 0.010	0.020 ± 0.0010	0.0060 ± 0.010
SiO ₂ C	0.85 ± 0.060	0.030 ± 0.0050	0.0040 ± 0.00050
SiO ₂ D	0.67 ± 0.050	0.35 ± 0.0050	1.76 ± 0.0050
SiO ₂ E	2.20 ± 0.012	0.036 ± 0.0030	< LOD
SiO ₂ 244FP	4.60 ± 0.020		
SiO ₂ 4850MR	14.64 ± 0.020		
ZnO	0.81 ± 0.020	0.040 ± 0.0010	< LOD
CuO	0.31 ± 0.020	0.20 ± 0.0010	0.10 ± 0.0010

La détermination de la teneur en carbone des poudres montre que toutes les substances sont très pauvres en cet élément. Les poudres de TiO₂ ne dépassent pas 0.1% en teneur totale en carbone (organique + élémentaire). La plus grande valeur obtenue concerne la poudre SiO₂ D avec une teneur en carbone totale de 2.11%. Pour le groupe des TiO₂, le ZnO et le CuO, on peut supposer que les teneurs en carbone mesurées trouvent leur origine dans les résidus de solvants organiques utilisés dans les procédés de synthèse. On notera par ailleurs que la plupart des poudres ont une teneur en carbone organique plus élevée qu'en carbone élémentaire exceptées les SiO₂ A1, A2 et D. Les fumées de silice SiO₂ A1 et A2 sont reconnues pour avoir des teneurs en carbone élémentaire de l'ordre de 2% dont l'origine est le procédé de fabrication électrométallurgique (cf annexe A). En revanche, la SiO₂ D issue d'un procédé solvo-thermal (cf annexe A) ne devrait pas présenter de teneur en carbone élémentaire aussi élevée. On peut supposer que le carbone organique de cette poudre s'est presque totalement pyrolysé et a donc été dosé sous forme de carbone élémentaire malgré la correction optique de l'appareil pour limiter ce biais. Ce carbone pyrolytique trouverait donc son origine dans une teneur en carbone organique potentiellement issu de solvants résiduels du procédé de synthèse ou d'un revêtement de surface. L'hypothèse de revêtement de surface est la plus probable étant donné les résultats précédemment obtenus sur la mesure du potentiel zêta de la SiO₂ D.

4.1.3.1.4. Protocole de dégazage des échantillons de poudres

Sur la base de ces résultats de caractérisation de la composition chimique de surface, nous avons choisi de dégazer les poudres à 200°C, un minimum de 24 heures et sous vide secondaire (10^{-2} mmHg) avant les mesures d'adsorption d'azote. Le vide couplé à un programme thermique permet d'aider davantage la désorption des molécules, notamment celles présentes dans les micropores.

Pour la pycnométrie hélium, les appareillages ne permettent pas la mise sous vide des échantillons. Ces derniers ont donc seulement été séchés en étuve de laboratoire (ENSTIB) ou station de désorption (Nanostruktur) (cf le paragraphe 4.1.9 de ce chapitre). Soulignons par ailleurs que nous avons observé sur les thermogrammes que tous les échantillons avaient une perte de masse qui se stabilisait entre 30 et 50 minutes après le début du programme thermique.

Ces choix de préparation des échantillons sont en accord par ailleurs avec les recommandations de standards relatifs à l'adsorption de gaz et à la pycnométrie hélium [207-210]. Bien que l'analyse thermique ne reproduise pas les mêmes conditions de vide que dans les dispositifs de dégazage pour les analyses d'adsorption (le vide des thermobalances conventionnelles peut approcher les 3 mmHg), elle reste une bonne indication pour élaborer des protocoles de dégazages des échantillons de poudres.

4.1.3.2. Composition chimique interne

La caractérisation de la composition chimique interne des poudres industrielles avait pour objectif de vérifier la pureté des matériaux. Nous rappelons que les poudres choisies sont *a priori* sans revêtements à la surface des particules et elles ne sont pas des mélanges de poudres d'après les informations présentes dans les FDS ou FT. Les teneurs en oxydes majoritaires sont donc attendues proches de 100%.

4.1.3.2.1. Dosage des composés majoritaires par XRF

La fluorescence X (XRF) est une méthode de caractérisation dosant les composés chimiques majoritaires au sein d'un matériau à partir de courbes de calibration réalisées sur les éléments chimiques recherchés. La méthode permet de détecter les éléments allant du sodium à l'uranium [211, 212]. La fluorescence X repose sur le principe de l'excitation d'une couche électronique d'un élément chimique avec des rayons X. Cet élément chimique va perdre un des électrons d'une des couches électroniques suite à cette excitation. Il va devenir un élément instable. Pour retrouver l'équilibre énergétique, des électrons des couches électroniques supérieures vont venir occuper la lacune électronique créée, en libérant une énergie correspondant à la différence énergétique entre les deux niveaux électroniques impliqués. Ce principe est illustré sur la figure 46.

Une mesure de fluorescence X sur une poudre consiste à bombarder l'échantillon avec un rayonnement X en faisant varier les longueurs d'onde du faisceau incident. Un détecteur placé après l'échantillon collecte les rayonnements fluorescents. L'analyse qualitative d'un spectre de fluorescence X généré consiste à détecter un pic caractéristique d'un élément présent. L'analyse quantitative permet de déterminer la concentration d'un ou plusieurs éléments connaissant la hauteur ou la surface d'un pic du spectre. Plusieurs courbes d'étalonnage pour des concentrations en éléments recherchés dans un échantillon inconnu sont réalisées au préalable puis comparées avec les résultats. A partir des concentrations en éléments chimiques il est alors possible de retrouver la composition globale d'une poudre en composé majoritaire.

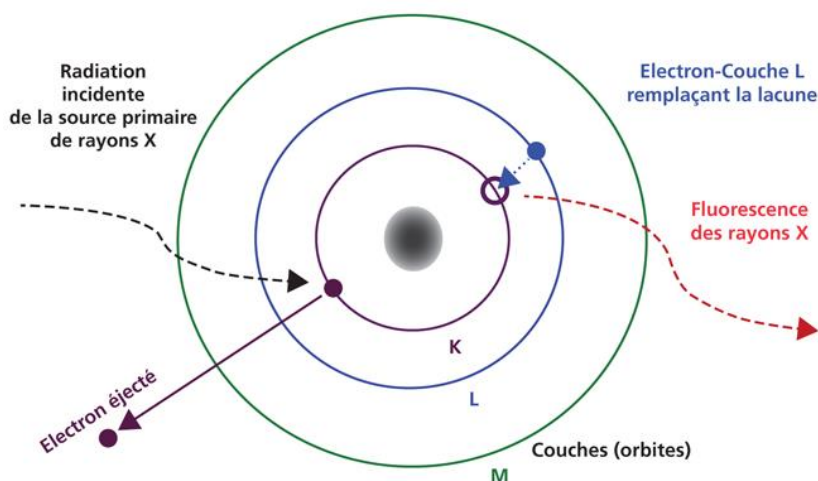


Figure 46 : Schéma du principe de fluorescence X d'après Kaščáková *et al* [213].

L'analyse XRF pour nos échantillons a été réalisée par le LNE avec un spectromètre de fluorescence X compact à dispersion d'énergie type MINIPAL 4 (Panalytical™ équipé d'un tube molybdène 9 W pour une tension d'accélération maximale de 30 kV (source électronique)). Les matériaux de référence utilisés ont permis d'établir les différentes courbes d'étalonnage. Les poudres ont été déposées sur feuille de mylar (X-Ray film Polyesterpetp 3.6 μm) dans des cupules pour obtenir une surface plane avant analyse. Les éléments à rechercher dans les spectres allaient de l'aluminium au bismuth.

4.1.3.2.2. Dosage des traces métalliques par ICP-OES

Les techniques d'ICP (Plasma à Couplage Inductif) sont utilisées pour identifier et quantifier les éléments chimiques dans un échantillon de matériau, en particulier ceux à l'état de trace [214], dans une fourchette allant du partie par billion au pourcentage massique. Les seuls éléments qui ne peuvent être mesurés par ces méthodes sont l'hydrogène, le carbone, l'oxygène, l'azote et les halogènes. L'ICP repose sur l'excitation thermique des ions dans un plasma et l'analyse de la lumière émise par ces ions excités. Chaque élément émet des longueurs d'onde caractéristiques. Les longueurs d'onde sont alors séparées, identifiées et leurs intensités mesurées par un spectromètre. La concentration élémentaire est ensuite déterminée par confrontation à une calibration externe. En ICP, les échantillons solides doivent être mis en solution, généralement par digestion acide. Cette mise en solution peut éventuellement être assistée par micro-ondes ou par bombes permettant une montée en température et en pression. Une fois l'échantillon mis en solution, il est vaporisé au cœur d'un plasma induit d'argon, qui peut atteindre des températures de 8000 °C. À une température aussi élevée, toute substance à analyser subit une atomisation, une ionisation et une excitation thermique. Elle peut alors être détectée et quantifiée avec un Spectromètre à Emission Optique (OES)⁹.

Dans notre étude, la technique ICP-OES complète la caractérisation chimique par XRF en dosant les éléments chimiques métalliques à l'état de trace. Le LNE a utilisé pour ce faire l'appareil ICP-OES Activa M (Horiba) et le laboratoire LAICA l'instrument Varian 720-ES (Agilent). Les deux laboratoires ont minéralisé les poudres en solution acide comme expliqué

⁹ Il existe aussi un dosage par Spectrométrie de Masse (MS) qui repose sur la séparation des ions générés par le plasma d'argon en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z). Les ions ainsi séparés sont alors identifiés et comptabilisés, ce qui permet un calcul des concentrations élémentaires présentes dans le matériau par l'intermédiaire d'une calibration externe.

précédemment (entre 100 et 250 mg d'échantillon). Les éléments recherchés : Ag, Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Na, Sc, Si, Ti, V, Zn et Zr ont été testés sur les matériaux de référence au préalable avec les protocoles idoines. Mentionnons que les éléments Ti, Si, Zn, Cu et Ag ne sont pas dosés lorsqu'ils constituent le métal de l'oxyde majoritaire.

4.1.3.2.3. Résultats de la caractérisation de la composition chimique interne des poudres

Les résultats de la caractérisation de la composition chimique interne des poudres sont présentés dans le tableau 26. Pour comparer plus facilement les laboratoires sur les résultats d'ICP-OES, nous montrons la quantité totale de métaux dosée sans faire la distinction élément par élément. La LOD pour le LNE correspond à $10^{-2}\%$ tandis que pour le laboratoire LAICA, la LOD correspond à $10^{-3}\%$.

Tableau 26 : Résultats de la caractérisation de la composition chimique interne des poudres industrielles. Les incertitudes de mesures indiquées correspondent à un écart-type ($n = 3$).

Poudre	Teneur en oxyde majoritaire (% poids)	Teneur totale en éléments métalliques (% poids)	
		ICP-OES (LNE)	ICP-OES (LAICA)
<i>Méthode</i>	<i>XRF</i>	<i>ICP-OES (LNE)</i>	<i>ICP-OES (LAICA)</i>
TiO ₂ A	99.0	< LOD	0.018 ± 0.010
TiO ₂ B	99.6	< LOD	0.018 ± 0.020
TiO ₂ C	99.3	< LOD	0.020 ± 0.020
TiO ₂ D	94.0	< LOD	0.016 ± 0.030
TiO ₂ E	83.5	< LOD	0.016 ± 0.010
SiO ₂ A1	96.5	0.19 ± 0.010	0.17 ± 0.010
SiO ₂ A2	95.9	0.18 ± 0.010	0.18 ± 0.030
SiO ₂ B	99.9	< LOD	0.0044 ± 0.030
SiO ₂ C	99.9	< LOD	0.0014 ± 0.010
SiO ₂ D	98.1	< LOD	0.0040 ± 0.001
SiO ₂ E	99.9	< LOD	0.0015 ± 0.020
SiO ₂ 244FP			
SiO ₂ 4850MR			
ZnO	99.8	0.050 ± 0.010	0.10 ± 0.020
CuO	99.2	0.18 ± 0.010	0.20 ± 0.030

Les résultats XRF et ICP-OES confirment la pureté des poudres. En particulier, les éléments métalliques sont très peu présents dans les matériaux choisis (beaucoup de valeurs sont en dessous des limites de détection (LOD) notamment dans les résultats obtenus au LNE. Cependant, la comparaison des valeurs entre le LNE et le laboratoire LAICA a montré qu'il n'y avait pas de différences significatives entre les teneurs totales en traces métalliques (p -valeur = 0.975).

Le TiO₂ E, pour rappel, a une teneur en eau de 13.8% et est une des poudres les plus humides. L'eau n'étant pas dosée dans les analyses XRF et ICP-OES, il est normal d'obtenir une teneur en oxyde inférieure à celles des autres substances de même nature chimique. Pour les silices, on note pour la SiO₂ A1 et la SiO₂ A2 un bilan de matière proche de 95% en SiO₂, ce qui est en accord avec les données fournisseurs. En effet, environ 5% de matière correspondant à du carbone élémentaire et d'autres résidus d'oxydes issus de la gangue du minerai (Na₂O, MgO...) sont annoncés pour ces deux substances. Ce taux ne représente

pas toutefois une grande partie des matériaux au point qu'il faille les considérer comme des mélanges. Pour les autres silices, le ZnO et le CuO, on ne note pas d'éléments majoritaires autres que l'oxyde principal. Notons que la SiO₂ D dont on suppose les particules revêtues d'une substance hydrophobe à leur surface n'affiche pas 99.9% de SiO₂ mais 98.1%. Or, nous avons vu précédemment que cette silice synthétisée par le même procédé que les SiO₂ C et E avait un taux de carbone organique anormalement élevé (2%). L'analyse XRF et ICP-OES renforcent donc l'hypothèse de la présence du revêtement organique pour la SiO₂ D.

4.1.4. Caractérisation de la structure cristalline par Diffraction des Rayons X (DRX)

4.1.4.1. Introduction, principes, matériels et méthodes

La Diffraction des Rayons X (DRX) donne accès à la connaissance des phases cristallines (ou structure cristalline) d'un matériau et leurs proportions massiques. Cette technique est largement déployée dans des domaines scientifiques très diversifiés : métallurgie, biologie, médecine pour n'en citer que quelques-uns... [215]. Dans notre contexte de travail, la connaissance des phases cristallines et de leurs proportions s'intègre dans la validation des mesures de pycnométrie hélium. En effet, le choix d'une densité théorique du matériau tient compte de la chimie et de la structure cristalline du matériau à comparer avec la valeur expérimentale. Egalement, la DRX permet de calculer une taille équivalente moyenne de particules dans le cas de poudres constituées de particules cristallisées, ce qui peut apporter une comparaison supplémentaire à la distribution en taille et la VSSA pour le repérage des nanopoudres.

Le phénomène de diffraction de la lumière apparaît naturellement dès lors que la longueur d'onde de l'onde électromagnétique est du même ordre de grandeur que les dimensions de l'objet qu'elle traverse. La diffraction se manifeste par des changements directionnels au niveau de l'interaction onde-matière : le faisceau qui traverse l'échantillon ne poursuit pas sa propagation en ligne droite mais dans plusieurs directions de l'espace comme représenté sur la figure 47.

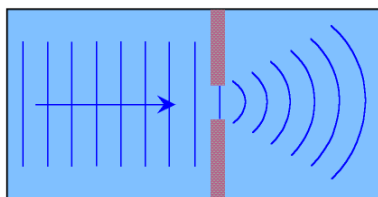


Figure 47 : Schéma du phénomène ondulatoire de diffraction de la lumière à la traversée d'une fente (en rouge) de dimension proche de la longueur d'onde.

Les particules des poudres peuvent être cristallisées, c'est-à-dire que les atomes sont arrangés dans l'espace selon un motif périodique. Au sein du cristal, les atomes sont agencés selon des plans caractéristiques appelés réseaux de Bravais (14 réseaux de Bravais sont définis). Les distances interatomiques dans un cristal sont de l'ordre de l'Angström (10^{-10} m). Les rayons X ont une longueur d'onde proche de 0,1 nm. Le phénomène de diffraction est donc possible entre un rayonnement X et une particule cristallisée [216].

La figure 48 schématise une expérience de DRX sur poudre. Chaque plan cristallin d'une particule soumis à un rayonnement X incident sous un angle θ , diffracte le rayon avec un angle caractéristique 2θ . Le détecteur enregistre les intensités des rayons diffractés par les particules, et ces intensités (en unité arbitraire) sont tracées en fonction de l'angle 2θ balayé

par le détecteur. Les pics du diffractogramme correspondent à un plan cristallin. Les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) des composés cristallins connus permettent de retrouver les structures en présence par comparaison du diffractogramme expérimental obtenu avec celui du composé de référence. Ces fiches sont accessibles via les logiciels accompagnant les appareillages ou sur le site internet de l'ICDD[†].

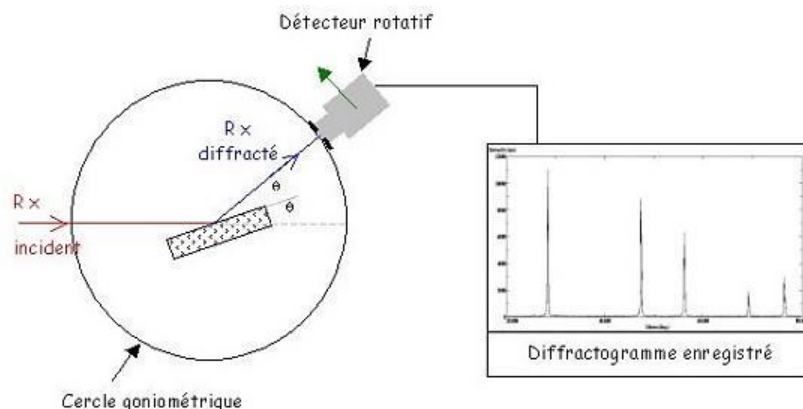


Figure 48 : Représentation schématique d'une expérience de DRX sur poudre d'après Esnouf [217].

La DRX est une méthode de référence pour retrouver la structure cristalline des particules. En effet, les poudres étant dans un état très divisé de la matière, la probabilité que les rayons X interagissent avec au moins un des plans cristallins du réseau de Bravais adopté par la substance est très grande.

La détermination de la taille moyenne équivalente des particules en DRX, d_{DRX} , est réalisée avec la formule de Scherrer [217, 218] (équation 32), moyennant l'hypothèse de particule cubique (ou sphérique) monocristallisée :

$$d_{DRX} = \frac{0,9\lambda}{\theta \cos\beta} \quad (32)$$

Avec λ la longueur d'onde du rayonnement X, θ la position angulaire du pic de diffraction utilisé pour le calcul, (en général, celui de plus grande intensité) et β la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction choisi. Cette formule est inapplicable aux composés amorphes et polycristallins. Par ailleurs, elle fonctionne dans un domaine de taille des cristallites compris entre 10 nm et 100 nm.

Nous avons réalisé les analyses DRX à l'IJL (CC-X-Gamma) et au LNE. Le tableau 27 répertorie les paramètres expérimentaux utilisés au sein des deux laboratoires. L'ensemble des matériaux étant déjà sous forme de poudres, aucune préparation supplémentaire n'a été réalisée. Les échantillons ont été déposés sur des porte-échantillons (matériau amorphe) de 16 mm de diamètre. Les deux laboratoires ont retrouvé la structure cristalline du matériau de référence SRM 676a, ce qui a permis de valider les paramètres expérimentaux utilisés.

[†] L'International Center for Diffraction Data (ICDD) est une organisation en charge de regrouper les données de diffraction des composés sur Terre reconnus comme cristallins. En 2018, près de 871 000 substances ont leurs diffractogrammes enregistrés dans les bases de données de l'ICDD (www.icdd.com).

Tableau 27 : Protocoles expérimentaux utilisés pour la DRX à l'IJL (CC-X Gamma) et au LNE.

Protocole expérimental	IJL CC-X Gamma	LNE
Instrument	D8 Advance Cu (Bruker)	PANalytical X'Pert PRO MPD
Configuration	θ -2 θ	θ -2 θ
Longueur d'onde	Cu K α : 0.15405 nm	Cu K α : 0.15419 nm
Plage angulaire en 2 θ	20 to 100°	20 to 100°
Pas de mesure	0.021°	0.0131°
Temps par pas	1s	47s
Analyse (diffractogramme)	Logiciel DIFFRAC.EVA V4.4.1 (base de données source ICDD)	Base de données PDF -2 (source ICDD)

4.1.4.2. Résultats de la caractérisation de la structure cristalline des poudres

Le tableau 28 présente les résultats des analyses DRX à l'IJL (CC-X Gamma). Nous y indiquons la phase en présence, sa quantité, ainsi que les paramètres des réseaux de Bravais (groupes d'espace et paramètres de maille) qui attestent des phases identifiées. Le LNE ayant retrouvé strictement les mêmes paramètres que ceux de l'IJL, nous n'indiquons pas les résultats du LNE dans le tableau 28. Concernant la taille des particules par déterminée par analyse DRX, nous présenterons les résultats avec ceux des autres méthodes (microscopie électronique et DLS) dans le paragraphe 4.2.1.3.

Les TiO₂ sont de structure anatase ou rutile, ce qui est attendu pour ce composé. Les silices sont toutes amorphes tandis que le ZnO est de structure zincite et le CuO ténorite, polymorphes caractéristiques de ces deux matériaux. Les structures trouvées sont par ailleurs en accord avec les indications des fournisseurs. Toutes les particules des poudres sont à 100% dans les phases identifiées. Cette information confirme les résultats de caractérisation de la composition chimique par ICP-OES et XRF montrant que les poudres industrielles étudiées sont pures (pas de présence de structure(s) cristalline(s) ou amorphes autres qui témoignerai(en)t de la présence d'un autre composé). Par conséquent, lors de la vérification des résultats de mesure de densité des matériaux par pycnométrie hélium, nous pourrons comparer les valeurs mesurées avec celles des densités théoriques des oxydes purs.

Tableau 28 : Résultats de la caractérisation de la structure cristalline des poudres par DRX obtenus à l'IJL (CC-X-Gamma).

Poudre	Phase identifiée	Pourcentage Poids	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)
TiO ₂ A	Anatase	100%	I41/amd (141)	a = b = 0.377866 c = 0.949530
TiO ₂ B	Rutile		P42/mnm (136)	a = b = 0.459250 c = 0.295600
TiO ₂ C	Anatase		I41/amd (141)	a = b = 0.378385 c = 0.949530
TiO ₂ D				
TiO ₂ E				

Tableau 28 (suite)

Poudre	Phase identifiée	Pourcentage Poids	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)
SiO ₂ A1	Amorphe	100%		Non applicable
SiO ₂ A2				
SiO ₂ B				
SiO ₂ C				
SiO ₂ D				
SiO ₂ E				
SiO ₂ 244FP				
SiO ₂ 4850MR				
ZnO	Zincite		P63/mc (186)	a = b = 0.324982 c = 0.520661
CuO	Ténorite		C2/c (15)	a = 0.468830 b = 0.342290 c = 0.513190

4.1.5. Microscopie Electronique à Balayage (SEM) et à Transmission (TEM)

4.1.5.1. Introduction, au principe de microscopie électronique

La microscopie électronique est une technique très utilisée, mais aussi la plus robuste pour déterminer la distribution en taille des particules d'une poudre [72, 219-221]. On peut mesurer directement les dimensions des objets à partir des images obtenues avec ces techniques.

La Microscopie Electronique à Balayage (SEM) et la Microscopie Electronique en Transmission (TEM) sont complémentaires. Les deux méthodes reposent sur l'interaction électron-matière représentée sur la figure 49.

L'échantillon analysé en microscopie électronique est « éclairé » par un faisceau d'électrons et non par la lumière visible comme en microscopie optique. La longueur d'onde des électrons est de l'ordre de 10^{-10} m, ce qui permet d'obtenir toutes les interactions mentionnées sur la figure 49.

Le SEM exploite les rayons X, les rayonnements dus aux électrons primaires rétrodiffusés et les électrons secondaires, tandis que le TEM utilise les rayons transmis et diffusés. Le SEM est une microscopie dédiée à la caractérisation de la surface de l'échantillon et l'obtention d'une vue en 3D, tandis que le TEM renvoie une image projetée de l'échantillon. Par conséquent, les exigences matérielles ne sont pas les mêmes : le SEM nécessite que l'échantillon soit conducteur pour pouvoir éjecter des électrons des couches atomiques de la surface tandis que le TEM requiert un échantillon mince (inférieur à 100 nm en épaisseur). L'observation d'une poudre en SEM et TEM nécessite donc une préparation minutieuse de l'échantillon pour obtenir des images de qualité.

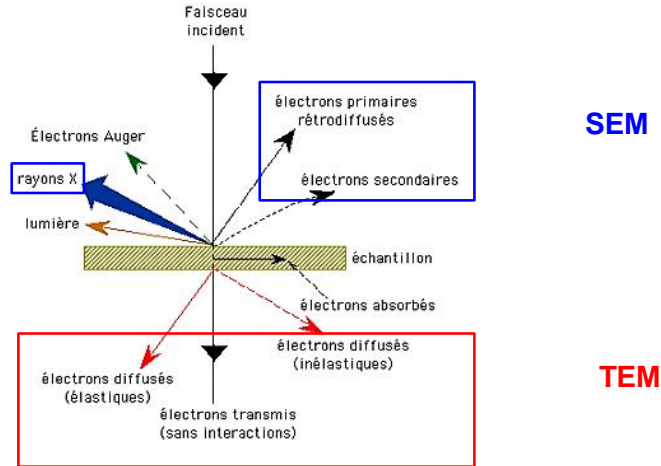


Figure 49 : Illustration des interactions électrons-matière en lien avec les techniques de microscopie TEM et SEM.

Dans notre travail, la mise en œuvre de ces deux microscopies avait pour objectif d'obtenir la distribution en taille des particules constituant les poudres. Cette comparaison servait aussi de vérification pour attester de l'homogénéité des échantillons. Il n'était pas possible de comparer deux TEM ou deux SEM dans le cadre d'une intercomparaison (deux mêmes appareils fonctionnant sur le même principe) mais il s'avérait toutefois intéressant de confronter les deux techniques.

4.1.5.2. Microscopie Electronique à Balayage (SEM)

La figure 50 représente le schéma de fonctionnement d'un SEM.

Le canon produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène (ou autre matériau métallique) chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par la haute tension (jusqu'à 30 kV) créée entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de lentilles électromagnétiques dans une colonne placée sous vide en une sonde de moins de 4 nm. Les électrons secondaires issus des interactions sont collectés par un détecteur pour être convertis en un signal électrique. Par un système de bobines de déflexions, le faisceau peut être guidé de façon à balayer la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire. Le moniteur permettant l'observation est lui-même balayé en synchronisation avec le faisceau d'électrons de la colonne. Le signal recueilli par le détecteur d'électrons secondaires est utilisé pour moduler la brillance du moniteur permettant l'observation. Il s'établit alors une correspondance entre la quantité de signal produite par un point de l'échantillon et la brillance de l'élément de l'image vidéo correspondant à ce point. L'image SEM est alors produite.

Les électrons rétrodiffusés permettent de mettre en évidence sur l'image SEM un relief ou une nature chimique différente.

Enfin, la collecte des rayons X avec le spectromètre permet de réaliser une analyse de la chimie de surface du matériau. L'intensité des rayons X est comparée aux intensités des raies d'émission des éléments du tableau périodique pour retrouver la composition chimique de la surface de l'échantillon.

Les analyses SEM de notre étude ont été réalisées par le LNE. La préparation des échantillons a suivi une procédure spécifiquement développée en interne basée sur le dépôt d'une suspension colloïdale en milieu acide sur un substrat de silicium, séché ensuite par une méthode de spin coating. Le microscope Zeiss Ultra Plus SEM-FEG a été utilisé à la tension de 3 kV. Entre 10 et 20 images ont été prises à différents grossissements allant de

x20000 à x140000. Les images ont été acquises avec le logiciel Zeiss Smart SEM (version 5.07).

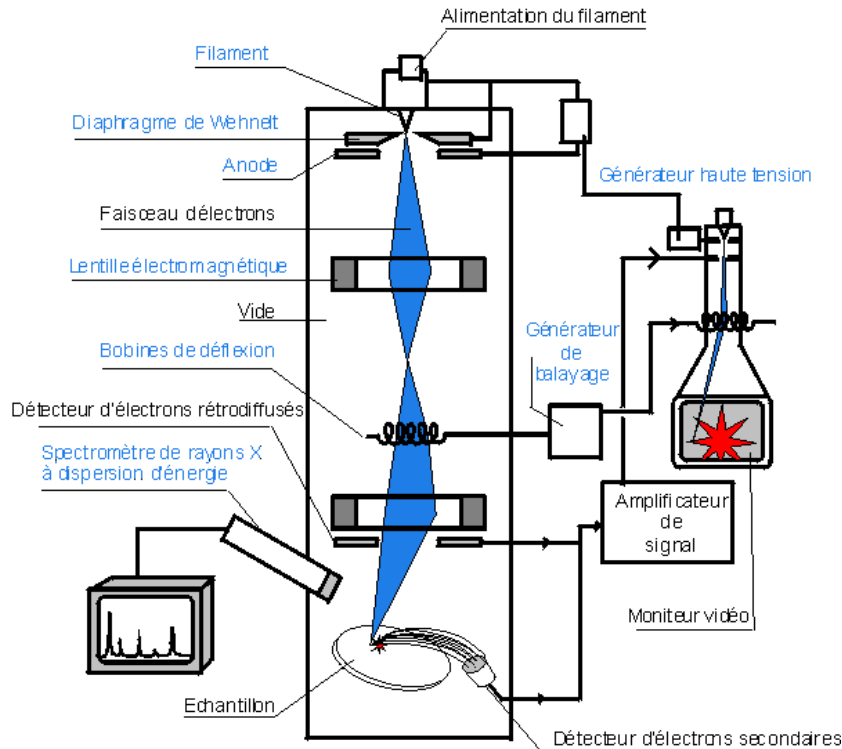


Figure 50 : Schéma du principe de fonctionnement d'un Microscope Electronique à Balayage (SEM) (www.enam.fr).

4.1.5.3. Microscopie Electronique à Transmission (TEM)

La figure 51 est une représentation schématique d'un TEM. Le processus d'émission des électrons est identique à celui du SEM pour les canons à électrons avec un filament de tungstène ou d'hexaborure de lanthane (LaB_6) avec émissions d'électrons par effet Joule. Pour le TEM, il existe aussi des sources électroniques dites à effet de champ. Elles consistent à porter sous haute tension une pointe métallique et arracher les électrons par effet tunnel. A la suite du canon, on trouve un système de lentilles condenseurs qui ont pour rôle de changer la densité de courant électronique traversant l'objet et de sélectionner l'ouverture du faisceau grâce notamment au diaphragme condenseur. Des lentilles électromagnétiques permettent de guider le faisceau électronique vers l'échantillon le long de la colonne placée sous vide. La lentille objectif est la pièce maîtresse du microscope. Elle assure la mise au point sur l'objet. Un diaphragme de contraste situé dans le plan focal arrière de la lentille objectif sélectionne les faisceaux transmis par l'objet pour former l'image sur l'écran fluorescent. Les lentilles de projection projettent sur cet écran l'image. Il est possible au TEM de réaliser un cliché de diffraction en utilisant le diaphragme de diffraction qui sélectionne les faisceaux d'électrons diffractés par l'objet si ce dernier est cristallin. L'image du réseau réciproque de la structure cristalline est projetée sur l'écran fluorescent. Cette option du TEM ne sera pas davantage développée ici car la méthode DRX a permis de répondre à nos besoins de caractérisation des poudres concernant la structure cristalline. A l'instar du SEM, il est possible de réaliser l'analyse chimique de l'échantillon selon les mêmes principes (collecte de rayons X par un détecteur et analyse des raies des spectres).

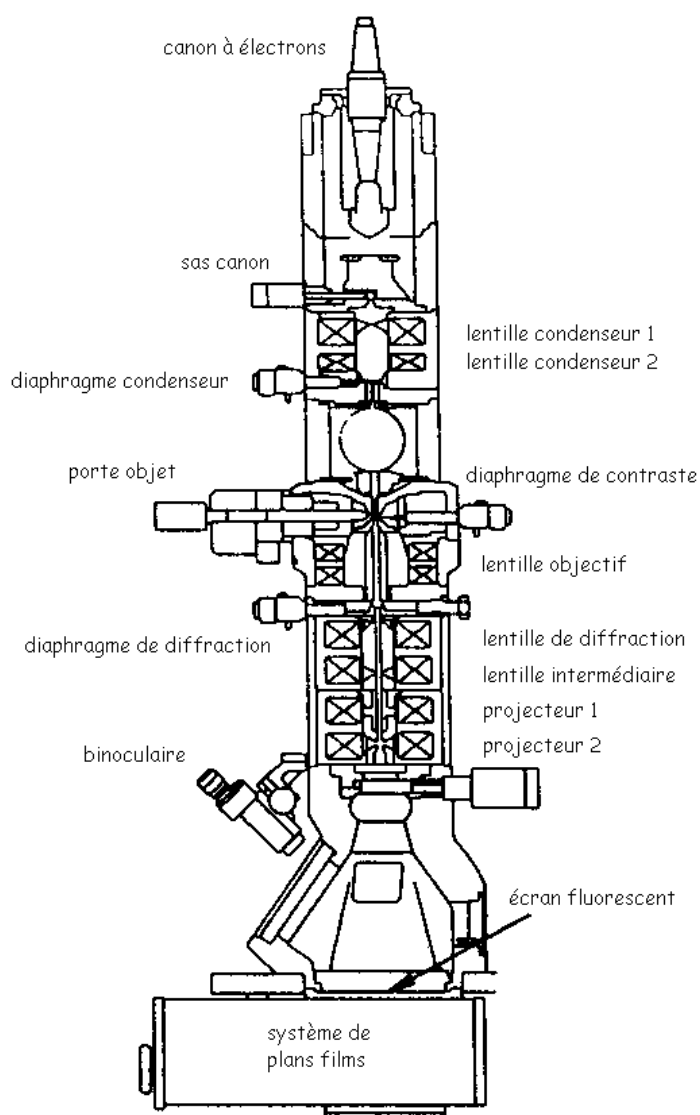


Figure 51 : Schéma du principe de fonctionnement du Microscopie Electronique en Transmission (TEM) (www.wikipedia.org).

Dans notre étude, les échantillons ont été préparés à partir des suspensions colloïdales présentées au paragraphe 4.1.2 de ce chapitre. La préparation de supports pour le TEM a été réalisée en suivant l'approche dite de la « goutte inversée » (« grid-on-drop » method) décrite par De Temmerman [222]. Cette méthode repose sur le dépôt de gouttes de colloïde (ou un autre liquide aqueux) sur une surface recouverte de parafilm (hydrophobe), puis recouvrement de la goutte par une grille TEM (figure 52).

Les grilles TEM (Cu 400 Mesh Carbon film Agar Scientific) ont d'abord été pré-traitées avec une solution de bleu Alcian^s à 1% afin de charger positivement la grille selon l'approche de la « goutte inversée ». Les grilles ont été installées 10 minutes sur le fixateur avant une série de trois à cinq rinçages (dépôt des grilles sur des gouttes d'eau MilliQ). Puis, les grilles ont été déposées une minute sur une goutte de suspension colloïdale avant une nouvelle étape de rinçage. Enfin, après cette dernière étape, les grilles sont séchées dans des boîtes de stockage spécifiques.

^s Le bleu Alcian est une molécule synthétique de la famille des phtalocyanines (pigments bleus et verts) dont la particularité est de posséder un atome métallique de cuivre chargé positivement et qui accroche donc les particules chargées négativement sur une grille TEM.

Le microscope TEM CM200 (Philips) a été utilisé à 200 kV. Entre 40 et 60 images ont été prises à différents grossissements allant de x195 à x100000 avec deux cameras CCD (Gatan Erlangshen (ESW500) 1350 par 1024 et MSC794 1024 par 1024). L'ensemble des enregistrements des images avec les cameras a été effectué avec le logiciel DigitalMicrograph (version 1.8.3). Lorsque l'ensemble des images est obtenu en SEM et TEM, la distribution en taille des particules peut être réalisée.

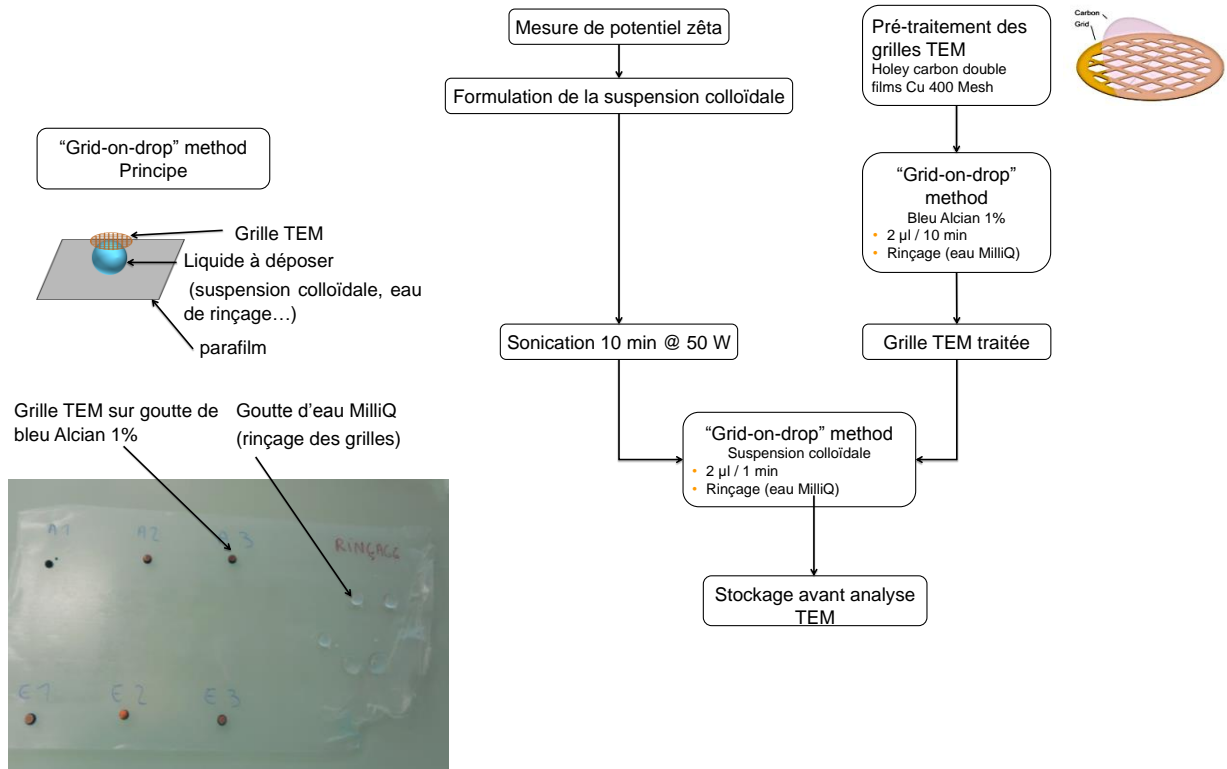


Figure 52 : Procédure de préparation des grilles TEM par la méthode dite de la « goutte inversée » [222].

4.1.6. Détermination de la distribution en taille des particules constituantes

A ce jour, n'existe pas d'approche universelle et chacun peut « à sa manière » réaliser une distribution en taille de particules constituantes. Outre une méthode manuelle pour ce faire, on peut également utiliser des outils de traitement semi-automatiques des images [223-228]. Cette approche consiste à binariser les photos SEM ou TEM puis, à faire compter par un logiciel les particules binarisées. L'opérateur valide ou non les propositions du logiciel. Les avantages de l'utilisation de tels logiciels pour traiter des images de microscopie électronique sont discutables car ils fonctionnent relativement bien sur des particules très dispersées et/ou très contrastées, (cas pour les suies ou les particules métalliques), mais pas pour les silices notamment [224-228]. La récente étude d'Anderson *et al* [223] a montré que la méthode manuelle reste plus sûre quant à la fiabilité des résultats, le traitement automatique pouvant mener jusqu'à des écarts de presque 33% par rapport à l'approche manuelle.

Aussi, nous avons choisi pour ce travail de réaliser les distributions en taille des particules constituantes des poudres pour les images TEM au travers d'une approche manuelle. Pour ce faire, nous avons utilisé le logiciel libre de traitement d'images ImageJ (Java version 1.8.0) pour compter les particules et mesurer :

- le diamètre équivalent de surface projetée dans le cas des particules sphériques.
- le diamètre du cylindre dans le cas des particules en forme de fibres.
- l'épaisseur dans le cas des particules sous forme de feuillets.

Afin d'obtenir un échantillon représentatif, plus de 100 particules constituantes ont été comptées pour chaque poudre. Bien qu'il n'existe pas de seuil limite du nombre de particules à compter pour obtenir une bonne représentativité de l'échantillon, les travaux de De Temmerman [224] ont montré qu'au-delà de 100 particules comptées, l'incertitude de mesure est inférieure à 10%. Nous avons mené cependant une étude théorique afin de regarder l'impact d'une faible quantité de particules constituantes comptées sur la distribution en taille. En effet, dans l'hypothèse où les particules ne sont pas bien dispersées sur la grille, isoler plus de 100 particules constituantes peut s'avérer difficile.

Pour ce faire, nous avons simulé les distributions en taille de particules constituantes à partir d'un jeu de données disponible au laboratoire MA selon une loi log-normale (valeur moyenne et écart-type). N valeurs de tailles de particules constituantes ont été extraites aléatoirement pour déterminer les distributions en taille et en obtenir la moyenne et l'écart-type. Deux conditions ont été utilisées :

- un cas favorable concernant une poudre de CaCO₃ (taille moyenne connue 191 nm, écart-type faible de 1 nm).
- un cas défavorable concernant une poudre de TiO₂ (taille moyenne connue 10 nm, écart-type important de 4 nm).

Nous avons réalisé trois simulations (N = 50, 100 et 1000 valeurs de tailles mesurées). Le tableau 29 regroupe les résultats de ces simulations.

Tableau 29 : Résultats des simulations des distributions en taille de particules constituantes pour plusieurs valeurs de particules comptées N.

Paramètre	CaCO ₃				TiO ₂			
	Moyenne (nm)	Biais (%)	Ecart-type (nm)	Biais (%)	Moyenne (nm)	Biais (%)	Ecart-type (nm)	Biais (%)
Valeur cible	191	-	1	-	10	-	4	-
N = 50	190.98 ± 0.14	0.0	0.99 ± 0.12	-1.0	10.13 ± 0.46	1.3	3.77 ± 0.37	-5.7
N = 100	191.01 ± 0.12	0.0	0.99 ± 0.06	-1.0	9.91 ± 0.30	-0.9	4.02 ± 0.18	0.5
N = 1000	190.98 ± 0.02	0.0	0.99 ± 0.02	-1.0	10.02 ± 0.15	0.3	4.00 ± 0.09	-0.1

Les résultats des simulations montrent que le comptage (et donc la mesure) de 50 particules n'entraîne pas de biais importants par rapport aux valeurs moyennes des tailles attendues. Dans le cas défavorable du TiO₂, ces biais varient entre -0.9% et 1.3% pour des valeurs de N comprises entre 100 et 50 particules. Cette étude nous a donc confortés sur la pertinence du mesurage d'au moins 100 particules constituantes pour déterminer les distributions en taille.

Suite au comptage et aux mesures des dimensions des particules constituantes, nous avons établi le nombre de classes K et d'intervalles I pour tracer la distribution à partir des équations 33 et 34 :

$$K = N^{0.5} \quad (33)$$

$$I = S/K \quad (34)$$

N représente le nombre de particules comptées et S est l'étendue de la série de mesure (écart entre le plus petit et le plus grand diamètre). Les particules sont ensuite triées dans les différentes classes selon leur taille.

Pour représenter les distributions et comparer les données, nous avons utilisé deux types de représentations : l'histogramme de la distribution différentielle et la distribution cumulée (figure 53).

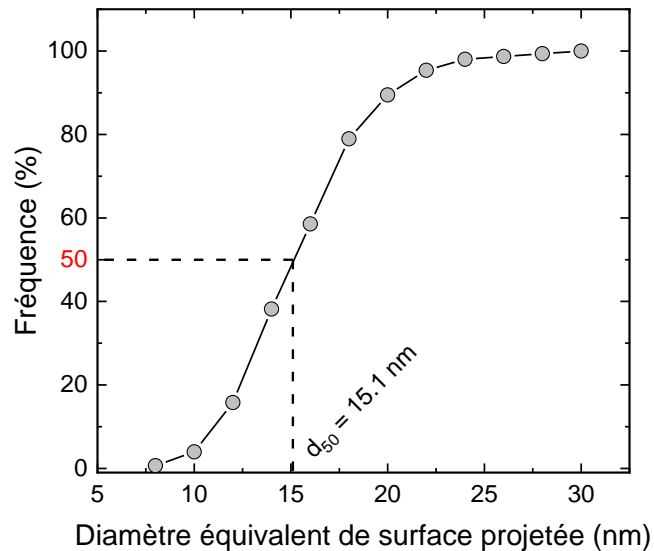


Figure 53 : Exemple d'une représentation d'une distribution cumulée obtenue à partir d'analyse d'images TEM (cas de la poudre de SiO₂ C).

La représentation cumulée permet de visualiser le diamètre médian d_{50} déterminé par interpolation linéaire, diamètre de référence pour attester du caractère nanométrique d'une poudre sur la base de la définition de la Commission Européenne. Ajoutons que la représentation en histogramme de la distribution différentielle permet de déterminer d'autres diamètres caractéristiques :

- **diamètre moyen** : il s'agit ici de la valeur moyenne arithmétique en nombre de la mesurande.
- **le mode de la distribution** : le mode de la distribution est le diamètre moyen de la classe la plus fréquentée. Il correspond au maximum de la courbe des fréquences relatives, et au point d'inflexion de la courbe des fréquences cumulées. Si la courbe des fréquences relatives possède plusieurs maxima, la distribution est dite multimodale.

Concernant les analyses d'images SEM, les microphotographies ont été analysées avec la plate-forme logicielle PLATYPLUS développée en collaboration avec la société POLLEN Metrology^t. Entre 300 et 500 particules ont été comptées pour déterminer les distributions en taille selon la même approche que celle décrite précédemment.

Enfin, ces protocoles SEM et TEM ont été validés avec les matériaux de référence. Les mesures SEM sur la suspension ERM-FD 102 certifiée pour un mode de la distribution à $18.2 \text{ nm} \pm 1.6$ ont permis de retrouver une valeur de 18.9 nm à l'incertitude de mesure près.

^t Cette plate-forme permet d'utiliser un logiciel de détection automatique des particules, combiné avec une mesure manuelle (www.pollen-metrology.com).

Pour le TEM, les mesures réalisées sur la suspension ERM-FD 304 certifiée pour un mode de la distribution à $27.8 \text{ nm} \pm 1.5$ ont permis de retrouver une valeur de $27.2 \pm 1.8 \text{ nm}$.

4.1.7. Diffusion Dynamique de la Lumière (DLS)

La DLS a été réalisée dans cette étude pour mesurer la distribution granulométrique des poudres en suspension et comparer cette approche à celle de la microscopie électronique et de la VSSA. Cette technique est particulièrement prisée car elle est moins onéreuse et permet d'obtenir la granulométrie des particules avec du matériel relativement peu encombrant et accessible, ce qui nous a menés à la repérer comme une technique performante et à l'intégrer dans notre méthodologie de caractérisation (cf chapitre 2 paragraphe 2.1.4.1).

Le principe de mesure de la DLS est basé sur la diffusion de la lumière par les particules dans une suspension. Le diamètre équivalent hydrodynamique (figure 54) est obtenu sur la base de la relation de Stokes-Einstein (équation 35) qui suppose que le mouvement des particules en suspension est purement Brownien (mouvement aléatoire) [192] :

$$D_{diff} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (35)$$

Avec :

- D_{diff} , le coefficient de diffusion.
- k_B la constante de Boltzmann.
- T la température du milieu (en K)
- η la viscosité dynamique du milieu
- R_h le rayon hydrodynamique.

La DLS ne permet donc pas une mesure directe de la taille des particules constituantes.

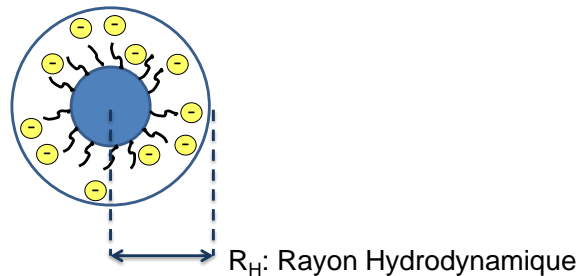


Figure 54 : Illustration du rayon hydrodynamique d'une particule R_h .

Dans notre étude, les mesures de DLS ont été réalisées avec l'appareil Vasco (Cordouan Technologies) piloté par le logiciel NanoQ™ (version 2.5). Parmi les avantages avancés par le fabricant, il est possible de réaliser les mesures avec tous les types de solvants (aqueux, organique, pétrole...) et dans une large gamme de concentrations (entre 0.1 mg/mL et 10 mg/mL)^u avec cet instrument. La gamme des tailles mesurables avec cet instrument est comprise entre 1 nm et $10 \text{ }\mu\text{m}$, ce qui le distingue des autres instruments DLS qui mesurent sur des gammes inférieures (70 nm - $10 \text{ }\mu\text{m}$). La figure 55 illustre le principe de fonctionnement du Vasco.

^u <https://www.cordouan-tech.com/fr/produits/vasco/>.

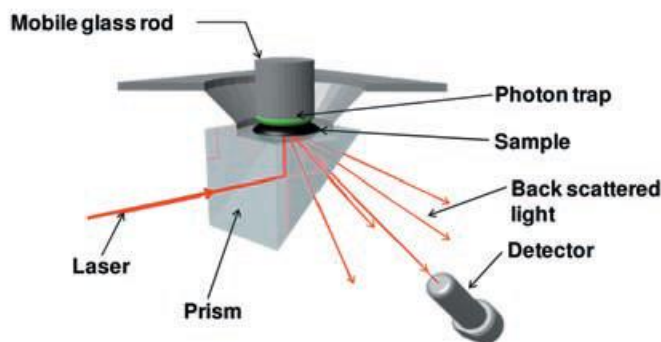


Figure 55 : Schéma du principe de mesure de l'appareil de DLS Vasco (Cordouan Technologies) (d'après la brochure commerciale de l'instrument).

Le faisceau laser traverse l'échantillon de suspension colloïdale préalablement déposé sur un prisme. Le prisme (prism) permet de guider la lumière laser vers l'échantillon. Les particules diffusent la lumière dans toutes les directions de l'espace. Pour collecter la lumière diffusée, un détecteur est positionné sous l'échantillon à un angle de 135° (detector). De plus, la cellule de mesure recevant l'échantillon est fermée hermétiquement par un système mécanique incluant un vitrage mobile muni d'une trappe à photons (photon trap). Ce système permet de contrôler l'épaisseur de l'échantillon pour améliorer la qualité du signal en augmentant par exemple, la quantité de lumière transmise au détecteur ou en réduisant l'excès de lumière diffusée pour ne pas le saturer. Le logiciel de traitement du signal permet d'analyser ensuite les fluctuations de la lumière diffusée en fonction du temps. De cette analyse, le coefficient de diffusion D_{diff} est déterminé ainsi que le rayon hydrodynamique R_h .

Des algorithmes propres à la technique tels que ceux de Pade-Laplace, Cumulants ou Sparse Bayesian for Laplace transform inversion (SBL) [229] permettent de déterminer la distribution granulométrique des particules en intensité, en volume ou en nombre.

A l'instar de la microscopie électronique, les résultats de la DLS sont influencés par la préparation des échantillons (suspensions colloïdales), d'où la nécessité de réaliser une formulation optimisée de colloïde avant les mesures. Pour nos mesures DLS, nous avons utilisé les suspensions colloïdales présentées dans le paragraphe 4.1.2. La longueur d'onde du laser utilisée était de 632 nm. Enfin, nous avons appliqué l'algorithme SBL pour le traitement des résultats, adapté pour déterminer des distributions granulométriques fines ($< 1 \mu\text{m}$) et polydispersées.

La validation du protocole a été réalisée au travers de la mesure de la distribution granulométrique de la suspension colloïdale de silice ERM-FD 304. Le mode de la distribution du nombre obtenu est de $26.5 \text{ nm} \pm 2$, ce qui est en accord avec la taille des particules attendue.

4.1.8. Adsorption de gaz

Nous avons détaillé dans le chapitre 2 le principe de l'adsorption de gaz et le traitement associé des données pour la mesure des surfaces spécifiques externes des poudres en vue de la détermination de leurs VSSA. Par ailleurs, ces mesures permettaient aussi de vérifier l'homogénéité des échantillons de poudres. Nous ferons dans ce paragraphe quelques brefs rappels et détaillerons davantage la procédure expérimentale mise en œuvre.

L'adsorption de gaz consiste à envoyer une dose connue d'adsorbable (le gaz) sur un échantillon de matériau (l'adsorbant). Un équilibre thermodynamique s'établit alors entre la phase gazeuse et la phase adsorbée. A une température donnée, l'ensemble des états d'équilibre correspondant à des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante du gaz constitue une isotherme d'adsorption. Deux techniques peuvent être

utilisées : la manométrie d'adsorption ou la gravimétrie d'adsorption. Pour les mesures de surfaces spécifiques, c'est la manométrie d'adsorption qui est souvent privilégiée [5, 230].

L'appareil typique de manométrie comprend un volume étalonné, servant de doseur, une jauge de pression et la cellule d'adsorption qui contient la poudre (figure 56).

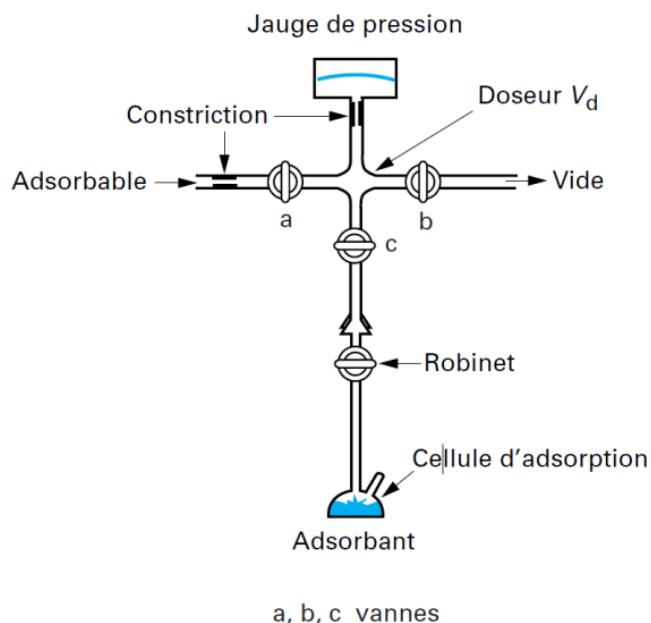


Figure 56 : Schéma d'une cellule de manométrie d'adsorption de gaz [5].

La pression du gaz adsorbable introduite dans le doseur est mesurée. Lorsque la pression ne varie plus, celle-ci est mesurée de nouveau : il s'agit de la pression d'équilibre. Pour chaque dose de gaz adsorbable introduite, la quantité de gaz adsorbée peut être calculée à partir des valeurs des pressions introduite et d'équilibre connaissant la température et le volume dans lequel se trouve le gaz (loi des gaz parfaits).

Les gaz ou adsorbables qu'il est possible d'utiliser dépendent des objectifs de caractérisation de la poudre. Pour mesurer la surface spécifique, l'adsorbable est en général un gaz neutre : azote, argon ou krypton (pour les faibles surfaces spécifiques < 0.1 m²/g, le krypton est à privilégier). L'azote reste un adsorbable de choix car moins onéreux que l'argon ou le krypton [5, 202, 230, 231].

Dans ce travail, deux appareils de manométrie d'adsorption ont été utilisés (ASAP 2020 (Micromeritics) (ENSTIB) et 3Flex (Micromeritics) (MADIREL)). Entre 100 mg et 1 g d'échantillon de poudre ont été dégazés selon le protocole expliqué dans le paragraphe 4.1.3.1.4 de ce chapitre. Nous rappelons que le dégazage des échantillons est nécessaire pour limiter la sous-estimation des mesures.

L'azote a été utilisé comme adsorbable à sa température critique de 77 K. Nous avons ensuite traité les résultats suivant les modèles de calcul BET et t-plot pour déterminer les surfaces spécifiques externes. La macro Micromeritics Physi ViewCalc© Tool (version 1.0) a été utilisée pour ce faire.

Au préalable, la validation de ce protocole a été réalisée avec la poudre de référence SRM 1898. Les résultats obtenus au sein des deux laboratoires sont présentés dans le tableau 30. Les valeurs trouvées sont cohérentes avec la valeur de référence et l'incertitude attendues.

Tableau 30 : Résultats des mesures de la surface spécifique totale suivant le modèle de calcul BET pour le matériau de référence SRM 1898. Les valeurs sont indiquées avec un écart-type ($n = 3$).

Laboratoire	Surface spécifique totale mesurée (BET) (m ² /g)	Valeur de référence (m ² /g)
ENSTIB	57.09 ± 0.40	55.55 ± 0.70
MADIREL	56.95 ± 0.70	

4.1.9. Pycnométrie hélium

Pour mesurer les densités des matériaux intégrant le calcul de la VSSA des poudres, nous avons utilisé la technique de la pycnométrie hélium. Par ailleurs, nous avons aussi utilisé cette propriété pour la vérification de l'homogénéité des échantillons. La pycnométrie hélium est considérée comme très pertinente pour ce faire d'après la littérature [86-90]. L'hélium est le gaz sonde le plus utilisé en raison de son inertie chimique et de la petite taille de la molécule d'hélium (0.62 Angström de diamètre) qui lui permet de s'insérer dans toutes les porosités de la poudre.

La figure 57 illustre le principe de mesure d'un pycnomètre gaz (hélium) [209].

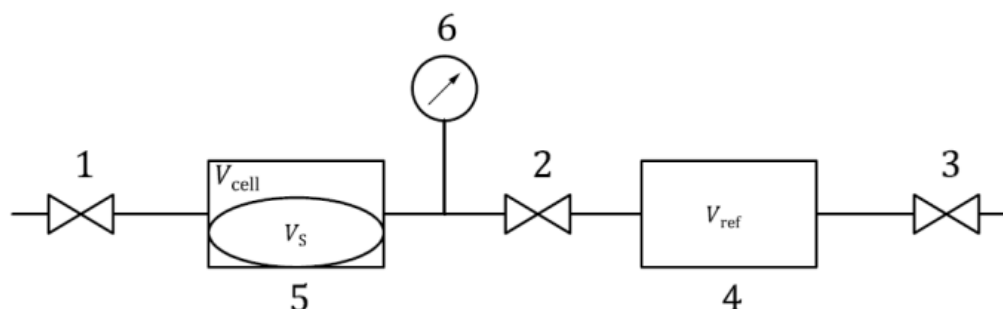


Figure 57 : Schéma du principe de mesure d'un pycnomètre gaz (hélium), avec 1 : valve d'entrée du gaz; 2 : valve; 3 : valve de sortie du gaz; 4 : cellule de référence; 5 : cellule échantillon et 6 : capteur de pression, d'après l'ISO 12854 [209].

Pour réaliser une mesure, la valve 1 est ouverte et une dose de gaz entre dans la cellule échantillon de volume V_{cell} contenant l'échantillon de poudre d'une masse m connue et de volume V_S alors à la pression atmosphérique p_a . La pression d'hélium injectée est $p_1 > p_a$. La valve 1 est refermée et la pression p_1 mesurée à l'équilibre. Par suite, la valve 2 est ouverte et le gaz s'étend jusque dans la cellule de référence de volume V_{ref} . Une seconde pression p_2 est mesurée lorsque l'équilibre est atteint. La valve 3 est ouverte et le gaz évacué avant de recommencer un nouveau cycle de mesure. Les pressions p_1 et p_2 permettent de calculer le volume V_S et la densité associée ρ_{poudre} via l'équation 36 et l'équation 12 que nous avons présentée dans le chapitre 2 (paragraphe 2.1.4.2.4). Les cycles de mesure sont enchaînés jusqu'à l'obtention d'une valeur reproductible.

$$V_S = V_{cell} - \frac{p_2}{p_1 - p_2} \cdot V_{ref} \quad (36)$$

Dans ce travail, nous avons mesuré les densités des matériaux à l'aide de l'instrument Accupyc 1340 (Micromeritics) (disponible à l'ENSTIB et au laboratoire Nanostruktur). Entre 20 mg et 1 g d'échantillon ont été séchés avant les mesures selon le protocole expliqué dans le paragraphe 4.1.3.1.4 de ce chapitre. Le logiciel FoamPyc (version 1.06) a été utilisé pour

la récupération des résultats. Etant donné qu'il n'existe pas de matériaux de référence pour cette technique, nous avons choisi de valider les mesures en comparant les valeurs expérimentales aux valeurs théoriques choisies suite à la caractérisation des structures cristallines des poudres et de leurs compositions chimiques. Les valeurs théoriques choisies pour les poudres^v sont les suivantes :

- TiO₂ anatase : 3.92 g/cm³.
- TiO₂ rutile : 4.17 g/cm³.
- SiO₂ amorphe : 2.20 g/cm³.
- ZnO zincite : 5.60 g/cm³.
- CuO ténorite: 6.31 g/cm³.

Note: dans notre étude, nous avons également caractérisé la densité bulk des poudres par gravimétrie en suivant les recommandations de la norme EN 15051-1 [98]. Cette caractéristique n'intègre pas la méthodologie de caractérisation pour le repérage des nanomatériaux mais intervient dans notre seconde partie du travail au niveau de la recherche de relations entre les propriétés des poudres et les caractéristiques des aérosols. Cette densité n'a pas fait l'objet d'intercomparaison et les résultats seront développés dans le chapitre 5 de ce manuscrit.

4.1.10. Détermination de la VSSA et comparaison des méthodes via les diamètres équivalents des particules constituantes

La VSSA des poudres a été déterminée selon l'équation 2 que nous rappelons ci-après :

$$VSSA (m^2/cm^3) = A_{EX}(m^2/g) \times \rho_{poudre} (g/cm^3) \quad (2)$$

Dans notre méthodologie de caractérisation, quatre approches permettent de déterminer une taille équivalente de particule : la microscopie électronique, la DLS, la DRX et la VSSA. La seule taille (ou diamètre) commune à toutes ces approches est la taille moyenne équivalente de particule. Nous avons donc choisi de comparer ce paramètre pour le TEM (d_{TEM}), la DLS (d_{DLS}), la DRX (d_{DRX}) et la VSSA (d_{VSSA}). Nous résumons les paramètres comparés dans le tableau 31. La taille équivalente pour la méthode VSSA (équation 37) repose sur l'équation 8 présentée au chapitre 2 relative à la détermination d'une taille seuil pour la méthode VSSA ($d_{min_{VSSA}}$).

La DRX n'a pas été retenue dans notre revue de la littérature comme une méthode pertinente pour déterminer le caractère nanométrique d'une poudre. Néanmoins, une étude récente [232] a montré une bonne corrélation entre les tailles équivalentes de particules constituantes par DRX et la microscopie SEM pour les cas d'échantillons de poudres composées de particules sphériques et monocristallisées. La DRX peut donc apporter une comparaison supplémentaire avec les autres approches.

^v D'après l'Handbook of Chemistry (Edition 2017-2018).

Tableau 31 : Résumé des mesures de tailles moyennes équivalentes de particules constituantes avec les méthodes TEM, DLS, DRX et VSSA.

Méthode	Condition pour la mesure de la taille moyenne
TEM	<ul style="list-style-type: none"> moyenne des mesures du diamètre équivalent de surface projetée dans le cas des particules sphériques moyenne des mesures du diamètre du cylindre dans le cas des particules sous forme de fibres moyenne des mesures de l'épaisseur dans le cas des particules sous forme de feuillets
DLS	Moyenne de la distribution en nombre
DRX	Formule de Scherrer : $d_{DRX} = \frac{0,9\lambda}{\theta \cos\beta}$ (32)
VSSA	$d_{VSSA}(\mu m) = \frac{2D}{VSSA(m^2/cm^3)}$ (37)

4.2. Résultats de caractérisation des poudres

4.2.1. Résultats de l'intercomparaison des méthodes

4.2.1.1. Adsorption de gaz et pycnométrie hélium

La figure 58 montre la comparaison des mesures de surfaces spécifiques externes des poudres obtenues à l'ENSTIB et au MADIREL (graphe a), et les mesures de densités des matériaux obtenues à l'ENSTIB et au laboratoire Nanostruktur (graphe (b)). L'annexe D regroupe les isothermes d'adsorption obtenues ainsi que les valeurs des surfaces spécifiques externes et des densités des matériaux obtenues à l'ENSTIB.

Concernant les isothermes d'adsorption, toutes les poudres présentent des isothermes de type II d'après les catégories proposées par la IUPAC [75] exceptées pour les poudres de TiO₂ E et SiO₂ 4850MR qui ont des isothermes composites (type I (b) + II). Les poudres sélectionnées sont donc des matériaux plutôt non poreux ou macroporeux, sauf les deux matériaux précédemment cités qui présentent de la microporosité. On peut affirmer au vue de ces résultats que les surfaces spécifiques externes représentent finalement les surfaces spécifiques totales des poudres sauf pour les deux substances TiO₂ E et SiO₂ 4850MR.

Les surfaces spécifiques externes couvrent 3.6 ordres de grandeur. La plus faible surface concerne la poudre de CuO (4.5 m²/g) et la plus haute celle de la poudre SiO₂ E (250 m²/g). On constate que les deux laboratoires trouvent des résultats très similaires à l'incertitude de mesure près (les incertitudes de mesures sont comprises entre ± 4 m²/g). L'analyse statistique a montré qu'il n'y avait pas de différences significatives entre les valeurs moyennes des surfaces spécifiques externes entre les deux laboratoires (p-valeur = 0.996)^w. Les mêmes modèles de calcul ont pu être utilisés pour la détermination de ces surfaces car les isothermes d'adsorption obtenues étaient de même type pour chaque poudre dans les deux instituts, ce qui conforte davantage l'équivalence.

^w Les poudres SiO₂ 244FP et SiO₂ 4850MR n'ont pu être caractérisées sur ce volet que par l'ENSTIB. Elles n'ont donc pas intégré l'analyse statistique.

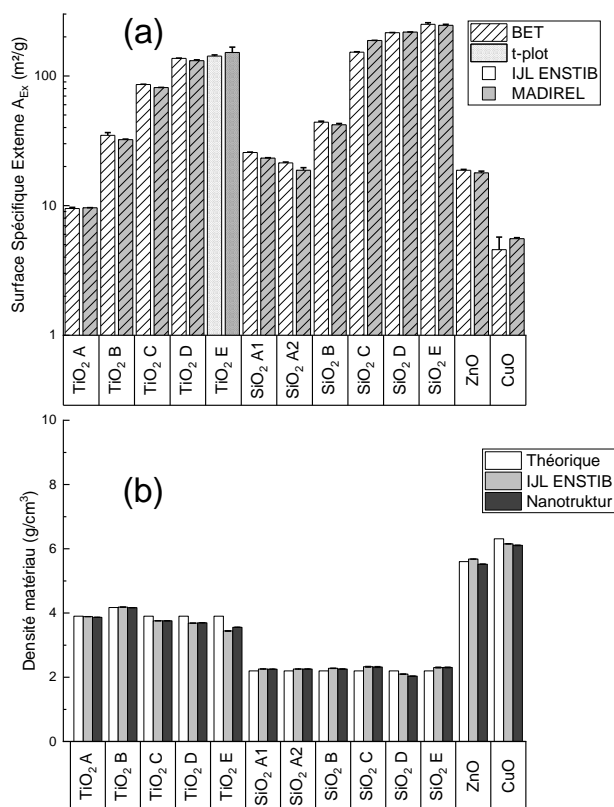


Figure 58 : (a) Comparaison des surfaces spécifiques externes des poudres obtenues à l'ENSTIB et au MADIREL – (b) Comparaison des densités des matériaux obtenues à l'ENSTIB et au laboratoire Nanostruktur. Les barres d'erreurs indiquent un écart-type ($n = 3$).

A l'instar des surfaces spécifiques, les mesures de densités des matériaux obtenues dans le laboratoire Nanostruktur et celui de l'ENSTIB sont équivalentes (p -valeur = 0.990). Elles sont également cohérentes avec les valeurs théoriques attendues pour l'ensemble des matériaux, ce qui montre par là même, la pertinence du protocole de préparation des échantillons (écart avec les valeurs théoriques compris entre $\pm 10\%$). En effet, la technique de pycnométrie telle qu'utilisée dans notre travail ne permettait pas de dégazer les échantillons de manière aussi poussée que pour l'adsorption d'azote (pas de vide utilisé). Bien que les poudres soient pures, globalement sèches et plutôt non poreuses, nous aurions pu obtenir des résultats plus écartés des valeurs théoriques en particulier pour les cas du TiO₂ E et de la SiO₂ 4850MR pour lesquels, la désorption de l'eau et des polluants de surface peut s'avérer plus compliquée en raison de la présence de micropores qui retiennent davantage les molécules adsorbées [5, 90].

Enfin, la comparaison entre les surfaces spécifiques externes et les densités des matériaux confirme que l'échantillonnage des poudres a été correctement effectué comme précédemment suggéré par les résultats des mesures de teneurs en eau.

4.2.1.2. Distribution en taille des particules constituantes

Le tableau 32 présente des images typiques des poudres observées en TEM et en SEM pour des grossissements permettant de les comparer avec une résolution correcte. Les images ne sont pas toutes à la même échelle car nous n'avons pas eu assez de microphotographies SEM pour la comparaison avec les mêmes échelles du TEM. Le tableau 33 décrit les différentes formes observées et regroupe les différents diamètres médians

déterminés à partir des courbes cumulées sur les populations de particules observées. L'annexe E regroupe les histogrammes et les courbes cumulées des matériaux étudiés.

Tableau 32 : Images typiques des particules constituant des poudres observées en TEM et en SEM.

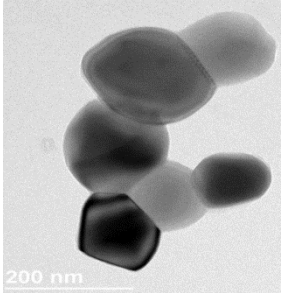
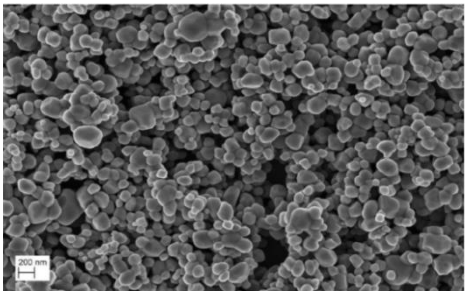
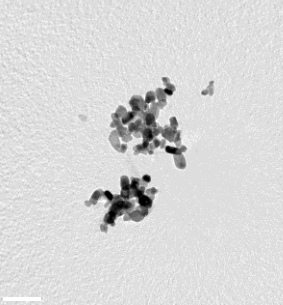
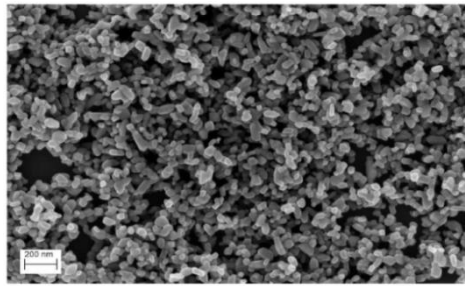
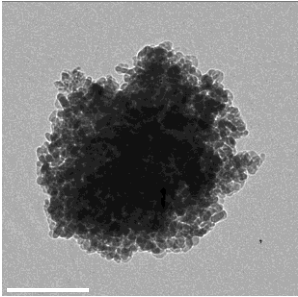
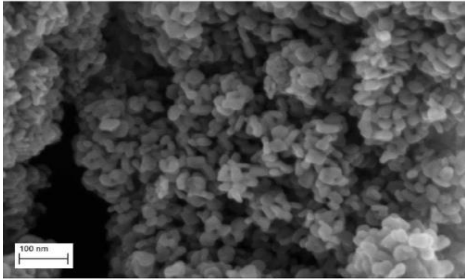
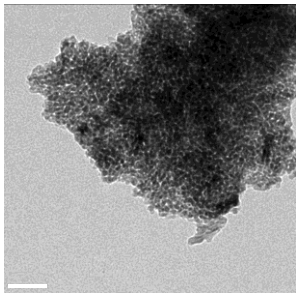
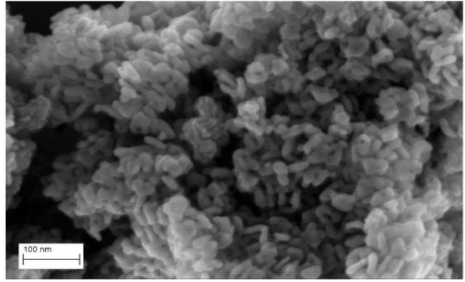
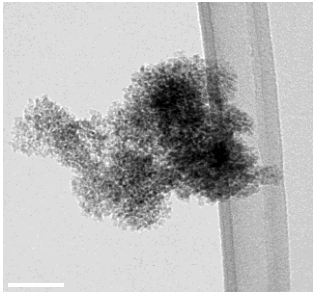
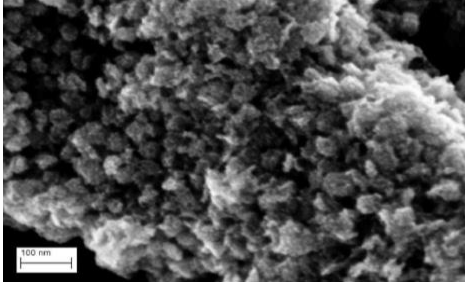
	TEM	SEM
TiO ₂ A		
TiO ₂ B		
TiO ₂ C		
TiO ₂ D		
TiO ₂ E		

Tableau 32 (suite).

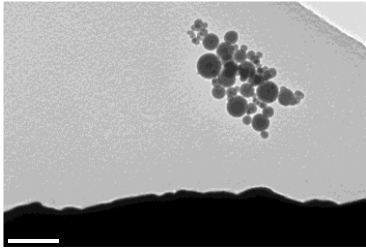
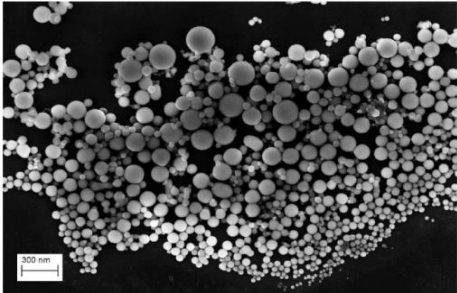
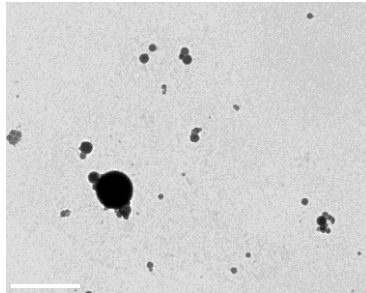
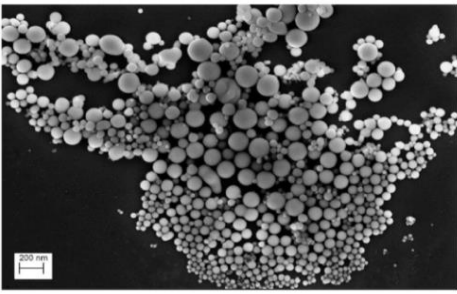
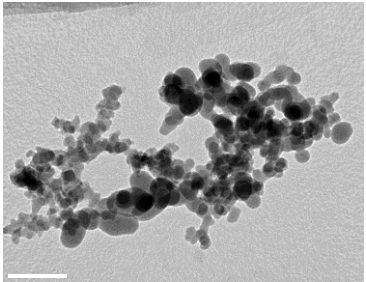
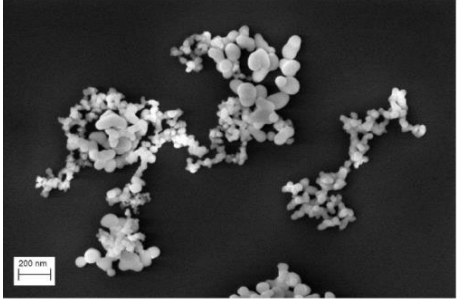
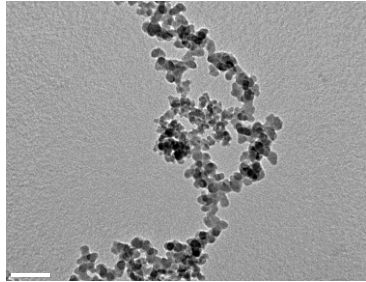
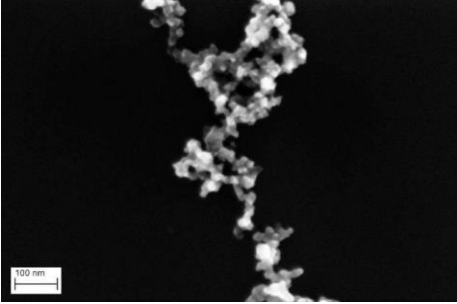
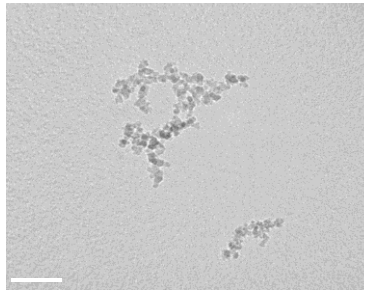
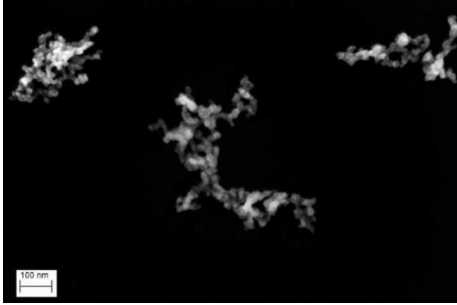
	TEM	SEM
SiO ₂ A1		
SiO ₂ A2		
SiO ₂ B		
SiO ₂ C		
SiO ₂ D		

Tableau 32 (suite)

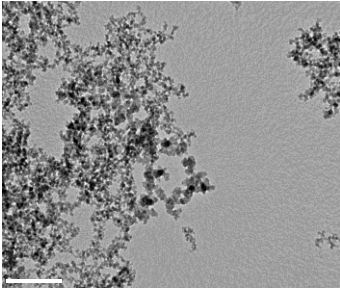
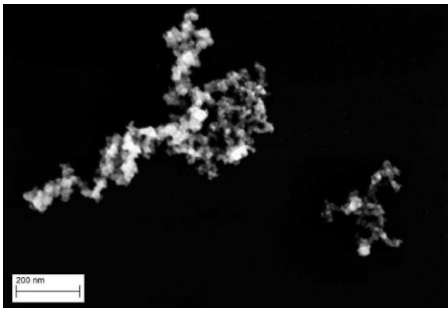
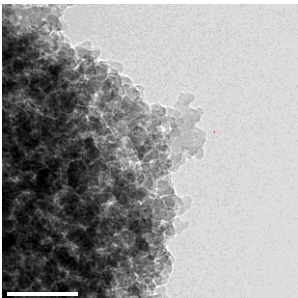
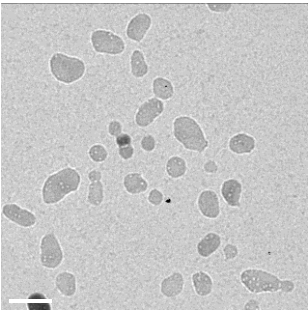
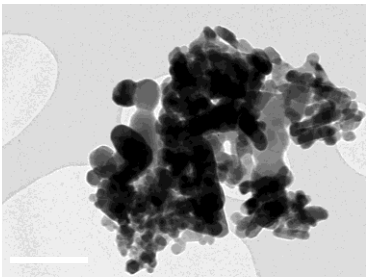
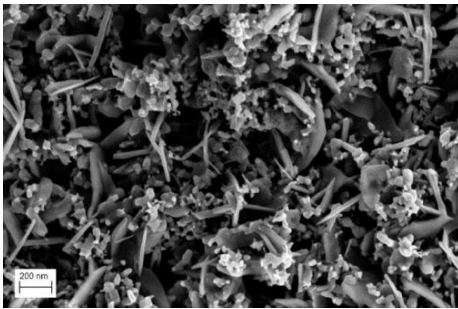
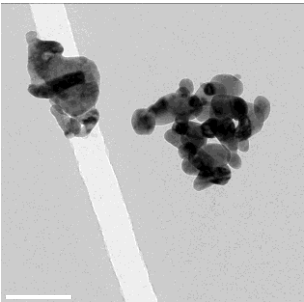
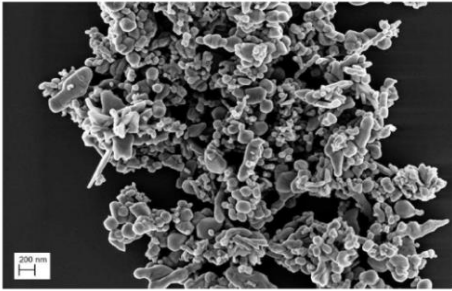
	TEM	SEM
SiO ₂ E		
SiO ₂ 244FP		Non disponible
SiO ₂ 4850MR		
ZnO		
CuO		

Tableau 33 : Résultats des analyses TEM et SEM (observations et distributions en taille des particules). Les valeurs sont indiquées avec un écart-type.

		TEM			SEM			Commentaire
Poudre	Code	Forme	d ₅₀ (population 1)	d ₅₀ (population 2)	Forme	d ₅₀ (population 1)	d ₅₀ (population 2)	
TiO ₂	A	Sphère	121 ± 10	-	Sphère	126.3 ± 2.8	-	Non nanomatériau « cas limite »
	B	Sphère	37.5 ± 5.5	28.5 ± 5	Sphère	38.5 ± 2	-	Nanomatériau
		Bâtonnet	32 ± 8	-	Bâtonnet	37.2 ± 2	-	Nanomatériau
	C	Sphère	14 ± 4	-	Sphère	14.8 ± 2	-	Nanomatériau
		Bâtonnet	11.2 ± 2	-	Bâtonnet	13.2 ± 2	-	Nanomatériau
	D	Sphère	9.5 ± 4	15.2 ± 3	Sphère	6.3 ± 2	18.1 ± 2	Nanomatériau
E	Bâtonnet			Bâtonnet	10.2 ± 2	-	Nanomatériau	
SiO ₂	E	Sphère	6 ± 3	-	Sphère	7 ± 2	-	Nanomatériau
	A1	Sphère	94 ± 20	-	Sphère	64.1 ± 2	-	Nanomatériau « cas limite »
	A2	Sphère	98 ± 25	-	Sphère	67.9 ± 2	-	Nanomatériau « cas limite »
	B	Sphère	54 ± 12	17 ± 8	Sphère	18.9 ± 2	46.2 ± 2	Nanomatériau
	C	Sphère	15 ± 5	-	Sphère	12.8 ± 2	-	Nanomatériau
	D	Sphère	11.3 ± 3	-	Sphère	12.7 ± 2	-	Nanomatériau
	E	Sphère	10.8 ± 2	-	Sphère	10.9 ± 2	-	Nanomatériau
	244FP	Sphère	11.8 ± 5.5	-	-			Nanomatériau
4850MR	Sphère	32.1 ± 8	47.1 ± 5	-			Nanomatériau	
	Bâtonnet	37.5 ± 5.5	-	-			Nanomatériau	
CuO	CuO	Sphère	48.3 ± 20	-	Sphère	47.9 ± 2	89.8 ± 2	Nanomatériau
		Bâtonnet	40.5 ± 15	-	Bâtonnet	57.8 ± 2	-	Nanomatériau
ZnO	ZnO	Sphère	33 ± 10	49 ± 12	Sphère	34.5 ± 2	-	Nanomatériau
		Bâtonnet	31.2 ± 5	-	Bâtonnet	28.3 ± 2	-	Nanomatériau

4.2.1.2.1. Groupe des TiO₂

Les particules constituant les poudres de TiO₂ sont très agrégées et se présentent plutôt sous la forme de sphères, avec une population (TiO₂ A, C, E) ou deux populations (TiO₂ B et D) dans cette forme. On note également une seconde population de forme proche de bâtonnets^x pour les TiO₂ B, C et D. Le TiO₂ le plus fin est le TiO₂ E (d₅₀ 6 nm), ce qui est en accord avec une grande surface spécifique comme vu précédemment pour cette poudre. Le TiO₂ A est le dioxyde de titane présentant les plus grosses tailles de particules (d₅₀ proche 120 nm), ce qui est en accord avec une faible surface spécifique. Les poudres de TiO₂ sont assez polydispersées au regard des histogrammes obtenus. De manière générale, le TEM et le SEM ont permis de trouver les mêmes formes et les mêmes gammes de tailles pour les populations de particules. Le TiO₂ D et le TiO₂ B font exception : en SEM, on détecte pour le TiO₂ D une population de particules en forme de bâtonnets, et une première population de sphères plus fine que pour le TEM. En TEM, deux populations de sphères ont été observées pour le TiO₂ B contrairement au SEM.

Les écarts du SEM par rapport au TEM (choisi comme référence) concernant les d₅₀ se situent entre -34% et +1% pour l'ensemble des d₅₀, ce qui est acceptable compte tenu des sources de biais possibles que nous discuterons plus loin. Toutes les poudres de TiO₂ sont classées comme nanomatériaux par TEM et SEM car nous avons observé que plus de 50% des particules constituant dans leurs répartitions numériques en taille ont des dimensions inférieures à 100 nm. Le TiO₂ A fait exception et est classé non nanomatériau bien que les tailles des particules mesurées en TEM et en SEM soient relativement proches de la limite consensuelle de 100 nm.

4.2.1.2.2. Groupe des SiO₂

Les particules constituant les poudres de SiO₂ sont très agrégées et se présentent sous la forme de sphères avec une ou deux populations (SiO₂ B et SiO₂ 4850MR). La silice SiO₂ 4850MR présente également une population de particules en forme de bâtonnets, et s'avère être la poudre la mieux dispersée (très peu d'agrégats pour cette substance). Les SiO₂ C, D, E et 244FP présentent les plus fines particules (d₅₀ < 20 nm), ce qui est en accord avec de grandes surfaces spécifiques. Les fumées de silice (SiO₂ A1 et A2) sont les poudres présentant les plus grandes polydispersités et les plus grosses particules (d₅₀ proches de 100 nm) contrairement aux autres SiO₂, ce qui est aussi en accord avec une faible surface spécifique.

De manière générale, le TEM et le SEM ont permis de trouver les mêmes formes et les mêmes gammes de tailles pour les populations de particules constituant. Les écarts du SEM par rapport au TEM (choisi comme référence) concernant les d₅₀ se situent entre -32% et +15% pour l'ensemble des d₅₀, plage plus large que pour les poudres de TiO₂. Notons que la seconde population de particules sphériques de la SiO₂ B en SEM peut correspondre à la première population vue en TEM. Toutes les poudres de SiO₂ sont classées comme nanomatériaux avec les deux méthodes bien que les fumées de silice peuvent, à l'instar du TiO₂ A, être considérées comme des cas limites et discutables. En particulier ici, le SEM a permis de mesurer des tailles de particules plus fines qu'en TEM, différence que nous avons attribuée à la préparation des échantillons.

^x Le bâtonnet est assimilé à une forme de fibre dans notre travail.

4.2.1.2.3. Les poudres de ZnO et CuO

Les particules constituant des poudres de ZnO et CuO sont très agrégées et se présentent sous la forme d'une ou deux populations de sphères et d'une population de particules en forme de bâtonnets.

De manière générale, le TEM et le SEM ont permis de trouver les mêmes formes et les mêmes gammes de tailles pour les populations de particules sauf pour le CuO pour lequel on détecte en SEM une seconde population de particules sphériques tandis que pour le ZnO, c'est le TEM qui permet de mettre en évidence une seconde population de sphères. Les écarts du SEM par rapport au TEM (choisi comme référence) concernant les d_{50} se situent entre -43% et +5%. Ces deux poudres sont classées nanomatériaux également.

4.2.1.2.4. Discussion des résultats de la comparaison des méthodes TEM et SEM

La comparaison des distributions en tailles ainsi que des formes de particules constituant observées avec les deux types de microscopie électronique permettent de confirmer l'homogénéité des échantillons, comme vu précédemment avec les mesures de teneurs en eau, des surfaces spécifiques externes et des densités des matériaux. Nous pouvons affirmer désormais que notre démarche d'échantillonnage a été correctement réalisée et a permis de produire des échantillons de matériaux homogènes.

Ensuite, concernant les écarts observés malgré tout entre les distributions granulométriques des poudres en TEM et en SEM, nous pouvons les attribuer à deux sources :

- la préparation des échantillons qui n'a pas été exactement la même en TEM et en SEM.
- l'opérateur.

La préparation des suspensions colloïdales pour le TEM fait suite à l'étude du potentiel zêta en fonction du pH du milieu (paragraphe 4.1.2 de ce chapitre). Cette étude a montré que les poudres étaient relativement stables en milieu basique. Par conséquent, nous avons utilisé un milieu basique pour disperser les particules, et nous avons pu voir que cette approche a permis de faciliter le comptage, malgré la forte agrégation des particules observée. En SEM, les poudres ont été dispersées dans un milieu acide pour aider à l'adhésion sur le substrat de silicium malgré l'instabilité démontrée par le potentiel zêta. Le protocole du LNE n'était cependant pas modifiable. La différence de pH de milieu de dispersion aurait pu nous conduire à observer davantage d'agrégation sur les images SEM, or, la comparaison ne montre pas de grande différence sur ce point. En revanche, la manière de déposer les particules sur les supports est très différente. Le dépôt spin-coating utilisé en SEM se veut intéressant pour éliminer les particules de plusieurs micromètres voire quelques centaines de nanomètres. Nous avons vu, en particulier pour les fumées de silice (SiO_2 A1 et A2), que les particules constituant sont relativement bien dispersées sur les supports. L'écart entre le SEM et le TEM pourrait donc s'expliquer par le fait que le spin-coating a peut être éliminé les populations de particules constituant de tailles proches de 100 nm contrairement à la méthode de la « goutte inversée » utilisée en TEM qui serait donc plus « conservative ».

Un autre facteur d'écart qui peut être soulevé est l'opérateur. Dans les deux approches, un opérateur différent intervient pour mesurer la taille des particules, soit dès le comptage (TEM), soit pour valider la détection semi-automatique (SEM). Selon le degré d'expérience

de chacun sur la méthode, il peut y avoir eu des difficultés à discerner correctement les particules constituantes dans un agrégat, ce qui influence donc directement la mesure.

Au regard de cette comparaison, nous pouvons considérer que le TEM et le SEM sont des méthodes équivalentes pour déterminer la distribution en taille des particules constituantes d'une poudre. Les écarts du SEM par rapport au TEM obtenus dans notre étude sont en effet compris entre -43% et +15%, la plupart étant situés autour de -5%. Nous avons considéré ce résultat comme correct vis-à-vis des deux principales sources de biais qu'il semble très difficile de réduire malgré une préparation des échantillons minutieuses, notamment pour des poudres industrielles (sous-entend des poudres « non modèles »). Notons toutefois que la comparaison des deux types de microscopie électronique a permis de renforcer la fiabilité de la classification des poudres, en particulier pour les cas limites. Comme évoqué dans le chapitre 2, la Commission Européenne ne donne aucune orientation sur la classification des poudres qui se révèlent être des « cas limites » sur les résultats de la distribution en taille^y. Bien que cette dernière fasse foi, il semble nécessaire d'envisager une comparaison de deux mêmes techniques (microscopie électronique par exemple) lorsqu'un résultat de « cas limite » se présente. De même, comparer de la microscopie électronique avec d'autres méthodes de mesure de la taille peut s'avérer pertinent pour conforter les résultats.

4.2.1.3. Comparaison des différentes méthodes de mesure de la taille des particules constituantes

La figure 59 compare les diamètres équivalents moyens obtenus en DRX (pour les matériaux cristallins), DLS et avec la méthode VSSA par rapport au diamètre équivalent moyen de référence en TEM. Nous avons séparé le graphe en quatre zones pour distinguer les poudres classées nanomatériaux, non nanomatériaux, les faux négatifs et les faux positifs. Les faux négatifs correspondent aux cas pour lesquels la DLS, la DRX ou la VSSA montrent que la poudre n'est pas un nanomatériau contrairement à la référence (d_{TEM}). Les faux positifs correspondent aux cas pour lesquels la DLS, la DRX ou la VSSA montrent que la poudre est un nanomatériau contrairement à la référence (d_{TEM}).

La gamme de tailles des particules couvre 2 ordres de grandeur de 6 nm jusqu'à 166 nm environ pour la DRX, la VSSA et le TEM. Pour la DLS cette gamme de tailles est beaucoup plus large, de 38 nm jusqu'à 495 nm. De manière générale, les diamètres équivalents moyens en DRX et VSSA sont en accord avec celui de référence en TEM.

4.2.1.3.1. La méthode DRX versus la méthode TEM

La comparaison de la méthode DRX avec la méthode TEM est globalement satisfaisante. On notera cependant que les écarts des tailles entre la DRX et le TEM (référence) varient entre -63% (CuO) et +40% (TiO₂ C) avec une majorité proche de +10%. On ne note aucun cas de faux négatif ou de faux positif avec la méthode DRX par ailleurs. Cependant, cette méthode ne fonctionne que sur les particules monocristallisées et sphériques. Nous avons vu en analyse DRX que les poudres étaient monocristallines (pour celles cristallisées) et les particules observées au TEM et au SEM ont des formes plutôt sphériques ce qui permet d'utiliser convenablement la formule de Scherrer. La bonne comparaison entre la DRX et le TEM obtenue ici corrobore de récents travaux sur ce sujet [232] ainsi que ceux de Weibel *et al* [233] dans lesquels la comparaison de la méthode DRX avec le TEM a montré pour des

^y Dans le chapitre 2 tableau 7 nous évoquons une taille de particules constituantes comprises entre 94 nm et 134 nm pour les « cas limites ».

poudres de TiO₂ anatase la même tendance (bonne comparaison entre les méthodes) que celle obtenue ici pour les poudres de TiO₂, CuO et ZnO.

La méthode DRX est intéressante pour confirmer une classification de poudres dans la catégorie des nanomatériaux ou non, mais elle ne peut être utilisée seule pour le repérage. D'une part elle ne fonctionne pas sur les matériaux amorphes, or, les silices amorphes constituent une famille de substances très utilisées sur les lieux de travail. D'autre part, il faut s'assurer de la forme sphérique des particules et de leur caractère monocristallin. La DRX est donc une méthode complémentaire à celle de microscopie électronique.

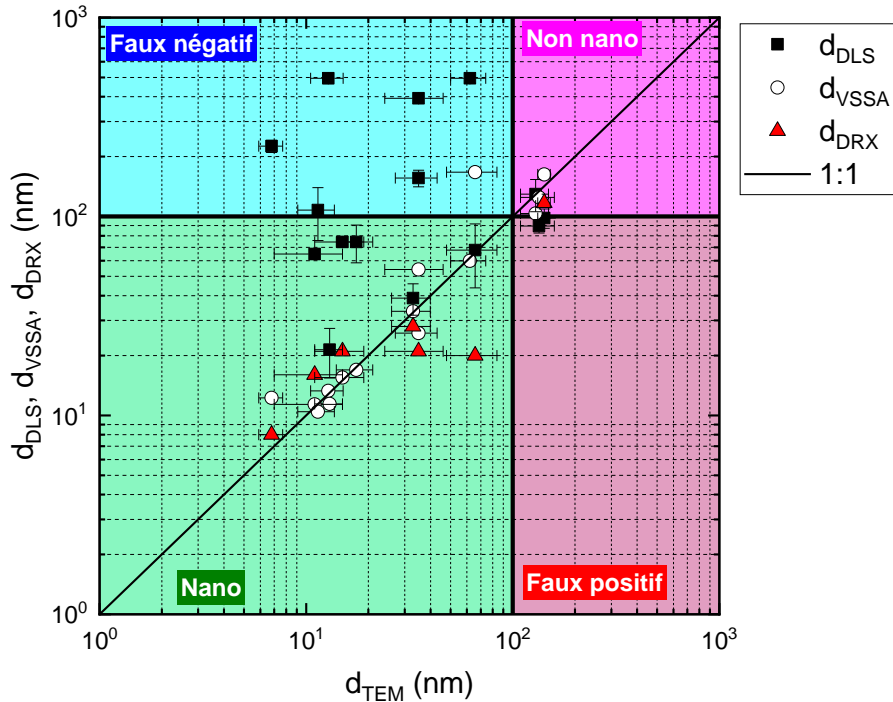


Figure 59 : Comparaison des diamètres équivalents moyens des particules obtenus par DLS, VSSA et DRX avec les diamètres équivalents moyens de particules obtenus en TEM. Les barres d'erreurs indiquent un écart-type.

4.2.1.3.2. La méthode DLS versus la méthode TEM

Les résultats de DLS montrent une mauvaise comparaison avec ceux du TEM. On constate que six cas de faux négatifs sur quinze poudres sont obtenus, un cas de faux positif, le reste étant convenablement classé par rapport à la méthode de référence, avec cependant des écarts par rapport au TEM, pour la plupart supérieurs à +100%. Ces résultats peuvent s'expliquer par les principes des méthodes. Bien que les suspensions colloïdales utilisées pour la DLS et le TEM soient les mêmes, l'opérateur peut mesurer directement grâce à l'image, les particules constituant des agglomérats et agrégats en TEM, tandis que la DLS renvoie la taille des agglomérats et agrégats et ne permet pas de distinguer les particules constituant, sauf si elles sont toutes parfaitement désagrégées ou désagglomérées (ce qui est rarement le cas pour les poudres industrielles malgré les formulations de suspensions colloïdales optimisées). Bien que la DLS soit une méthode de mesure de la taille des particules accessible, elle est inappropriée pour le repérage des nanomatériaux. Même en réalisant une étude du potentiel zêta et en travaillant davantage sur l'optimisation de la dispersion des particules, le risque d'erreur quant à la mesure de la taille des particules constituant est important avec la méthode DLS.

4.2.1.3.3. La méthode VSSA versus la méthode TEM

Concernant la méthode VSSA, nous précisons tout d'abord que nous avons choisi un facteur de forme $D = 3$ pour les calculs des diamètres équivalents moyens des particules constituantes, ainsi que les valeurs expérimentales de surfaces spécifiques externes et de densités des matériaux présentées précédemment dans ce chapitre. Les poudres sont en effet, majoritairement composées de particules globalement assimilables à des sphères malgré la présence pour certaines de formes bâtonnets.

Les résultats de la comparaison des tailles moyennes équivalentes montrent que la méthode VSSA affiche des écarts relativement faibles par rapport au TEM (la majorité est comprise entre $\pm 20\%$). Malgré tout, on note l'obtention d'un faux négatif (CuO). Ceci peut notamment s'expliquer par la très faible surface spécifique du CuO ($4.6 \text{ m}^2/\text{g}$) qui ne permet pas d'obtenir une très grande valeur de VSSA et le classe donc dans la catégorie des non nanomatériaux.

Ces résultats apportent une preuve du potentiel d'utilisation de la VSSA comme alternative à la microscopie électronique pour le repérage des nanomatériaux sous forme de poudres quelle que soit leur nature, et suggèrent ainsi qu'il s'agit d'une méthode très intéressante à intégrer dans une démarche d'évaluation des risques.

Après un résumé des résultats de caractérisation des poudres, nous allons voir comment intégrer effectivement la VSSA dans une démarche opérationnelle d'évaluation des risques.

4.2.2. Résumé des résultats de la caractérisation des poudres

Les figures 60 à 62 résument les propriétés des poudres caractérisées à l'aide de représentations de type « radars ».

Sur les graphes radars, nous indiquons les surfaces spécifiques totales des poudres (A_{BET}) pour mettre en évidence l'étendue des valeurs couvertes par les matériaux. Par ailleurs, nous avons vu que les poudres n'étaient pas microporeuses, exceptés le TiO_2 E et la SiO_2 4850MR, et que par conséquent, la quasi-totalité des A_{BET} sont des surfaces spécifiques externes. Nous indiquons également dans ces graphes les densités bulk des poudres qui seront davantage évoquées dans le chapitre suivant.

Nous pouvons faire quelques commentaires sur la base de ces représentations :

- les silices précipitées ou pyrogènes sont les poudres qui présentent les plus petites particules constituantes et les densités bulk les plus faibles ($< 0.04 \text{ g}/\text{cm}^3$), ce qui en fait des poudres particulièrement « légères ». Les fumées de silice SiO_2 A1 et SiO_2 A2 se distinguent entre elles principalement par leur densité bulk, toutes les autres caractéristiques étant proches. Si la densité bulk influence la pulvérulence toutes autres propriétés similaires par ailleurs, on pourrait donc s'attendre à une distinction nette entre ces deux poudres en termes de pulvérulence.
- les poudres choisies sont globalement sèches (majorité de matériaux avec des teneurs en eau $< 5\%$), bien que près de deux ordres de grandeur soient couverts sur l'ensemble des substances choisies.
- on constate que le choix des poudres, sur la base des données fournisseurs concernant les critères de sélection que nous avons choisis, est satisfaisant. Les groupes des TiO_2 et des SiO_2 couvrent entre 2 et 3 ordres de grandeur en termes

de surfaces spécifiques, de tailles des particules et de teneurs en eau. Les poudres sont pures exceptée la SiO₂ D présentant un revêtement de surface, non signalé par le fabricant.

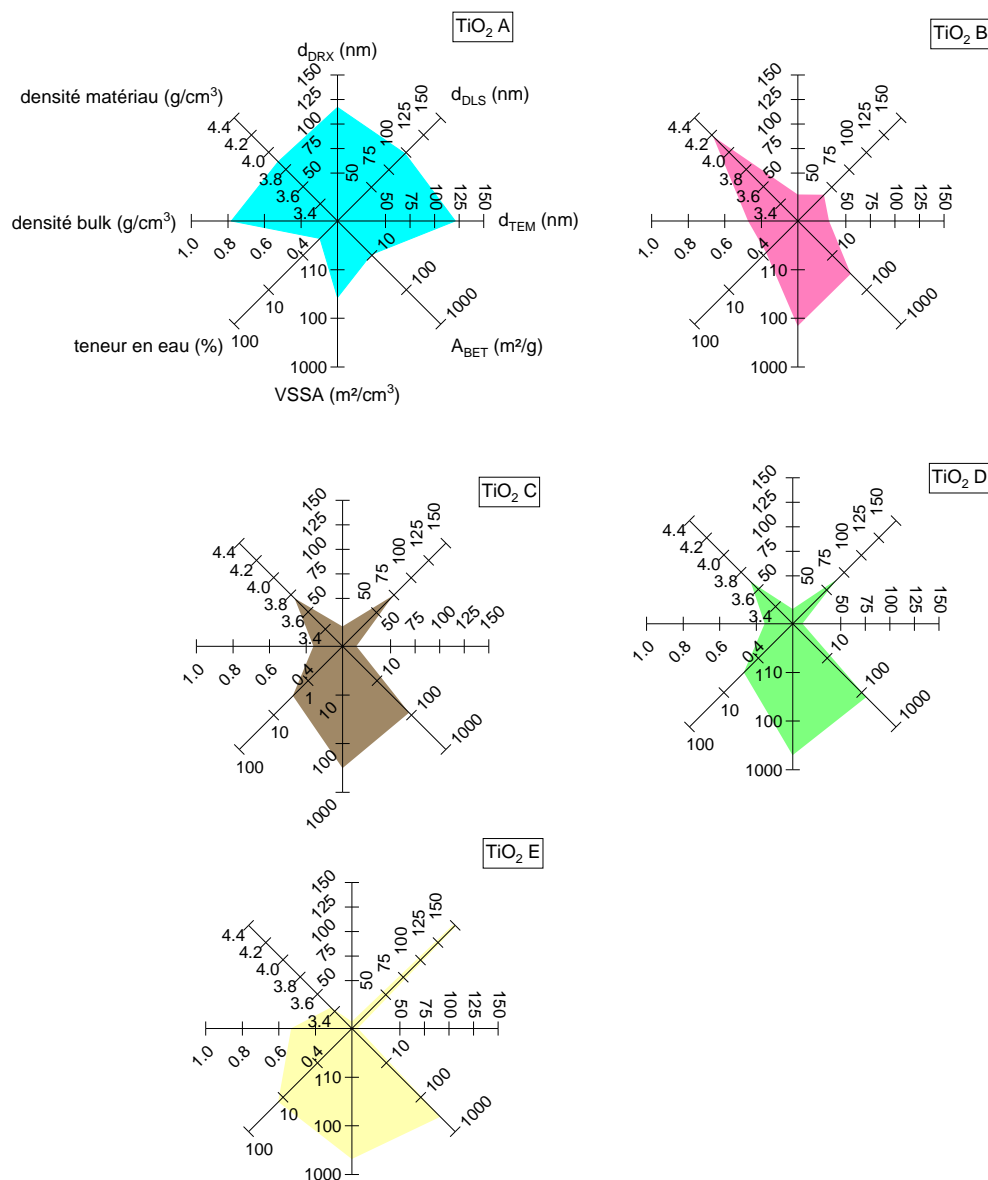


Figure 60 : Graphes radars résumant les caractéristiques de poudres industrielles de TiO₂ étudiées dans ce travail.

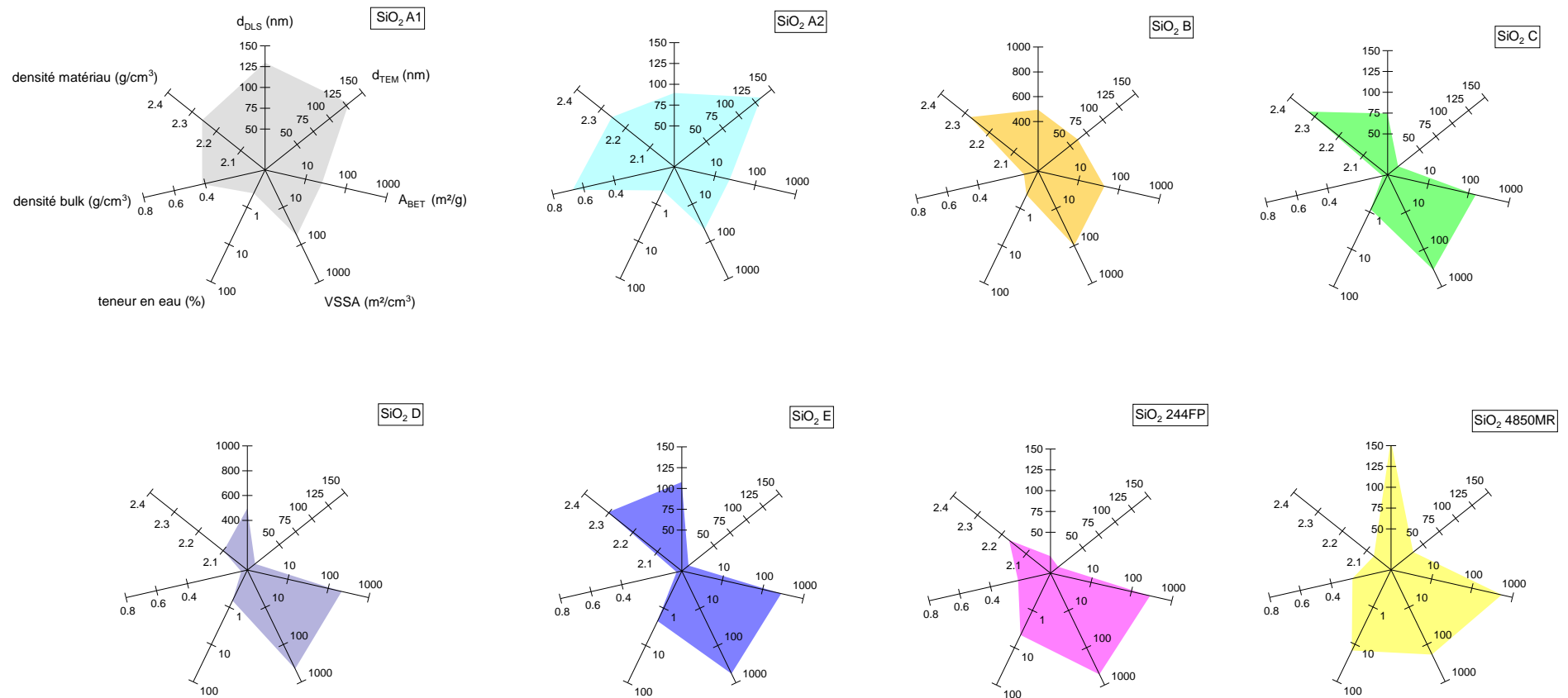


Figure 61 : Graphes radars résumant les caractéristiques de poudres industrielles de SiO₂ étudiées dans ce travail.

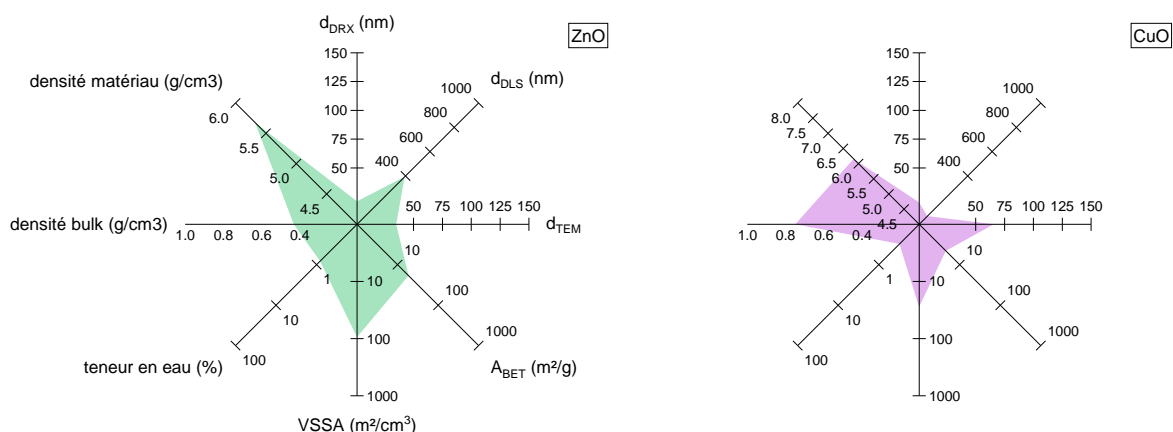


Figure 62 : Graphes radars résumant les caractéristiques de poudres industrielles de ZnO et de CuO étudiées dans ce travail.

4.3. Proposition d'une approche opérationnelle pour la caractérisation des poudres pour le repérage des nanomatériaux et discussion

Sur la base de notre étude comparative des différentes méthodes de caractérisation de la taille des particules constituant d'une poudre, il nous est possible de proposer une démarche opérationnelle pour le repérage des nanomatériaux. Celle-ci est schématisée sur la figure 63.

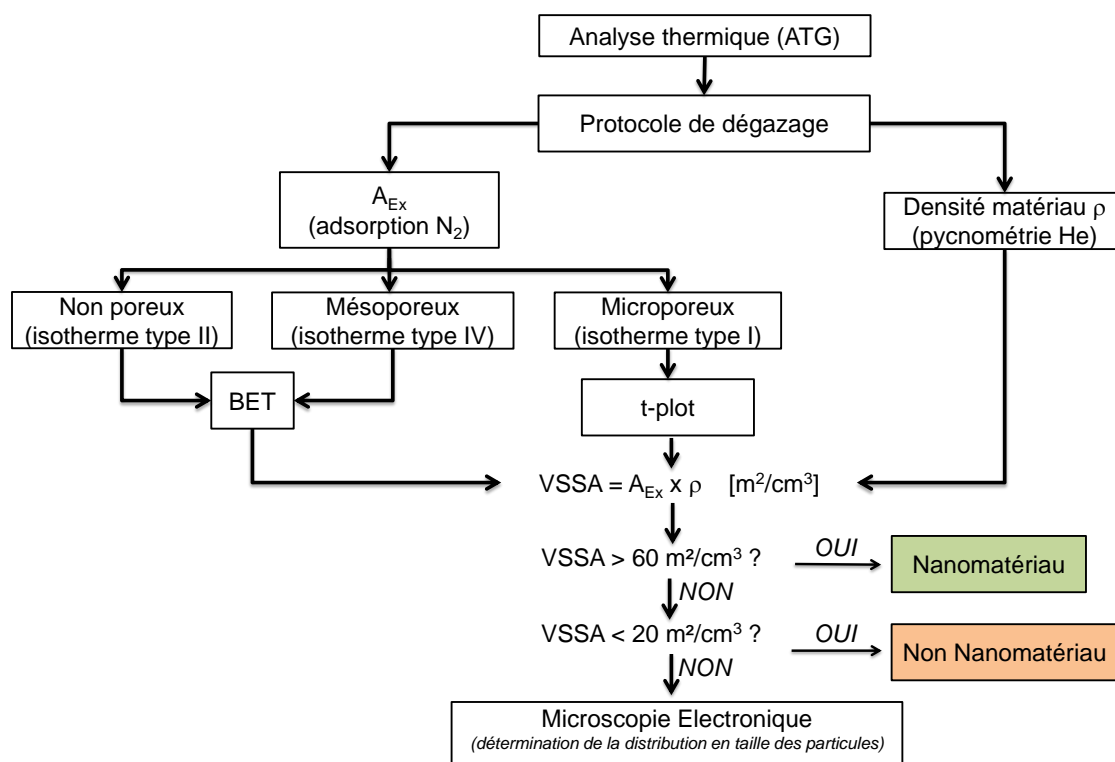


Figure 63 : Démarche de caractérisation d'une poudre proposée pour le repérage des nanomatériaux.

Cette démarche repose principalement sur la mise en œuvre de la méthode VSSA, éventuellement complétée par de la microscopie électronique (TEM ou SEM). Ce sont ces méthodes qui semblent clairement les plus robustes pour l'identification de nanomatériaux sous forme de poudres.

Une première étape consiste à réaliser une ATG sur la poudre pour sélectionner le protocole de dégazage approprié pour la préparation des échantillons avant les mesures d'adsorption de gaz (détermination de la surface spécifique externe) et de pycnométrie hélium (détermination de la densité des matériaux). Pour la détermination de la surface spécifique externe, l'obtention d'isotherme de type II ou IV doit conduire à l'utilisation du modèle BET, tandis que les cas de poudres microporeuses (isotherme de type I) doivent être analysés avec le modèle t-plot. La VSSA est ensuite comparée à la valeur seuil de $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Nous supposons donc à ce stade que les particules constituantes sont sphériques. A l'instar de la proposition de la Commission Européenne, une valeur supérieure à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ classe directement la poudre comme nanomatériau et la démarche s'arrête alors à ce niveau.

Le second niveau de comparaison se fait par rapport à la valeur de $20 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Si la VSSA est inférieure à $20 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, ce qui correspond à une hypothèse de particules en forme de feuillet, la poudre est classée comme non nanomatériau et la démarche s'arrête à ce niveau également. Pour toute VSSA comprise strictement entre 20 et $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, la distribution en taille des particules est réalisée avec de la microscopie électronique (TEM ou SEM).

Discutons maintenant cette approche proposée et notamment :

- les arguments nous amenant à affirmer qu'elle se veut opérationnelle.
- la limitation des cas de faux négatifs et faux positifs.
- la limitation significative de l'utilisation de la microscopie électronique.

La figure 64 montre le classement des poudres en fonction de leur VSSA dans l'ordre croissant des valeurs. Les valeurs de VSSA couvrent 2.6 ordres de grandeur. Nous avons indiqué également les diamètres équivalents moyens d_{VSSA} calculés pour un facteur de forme $D = 3$ (particules constituantes sphériques).

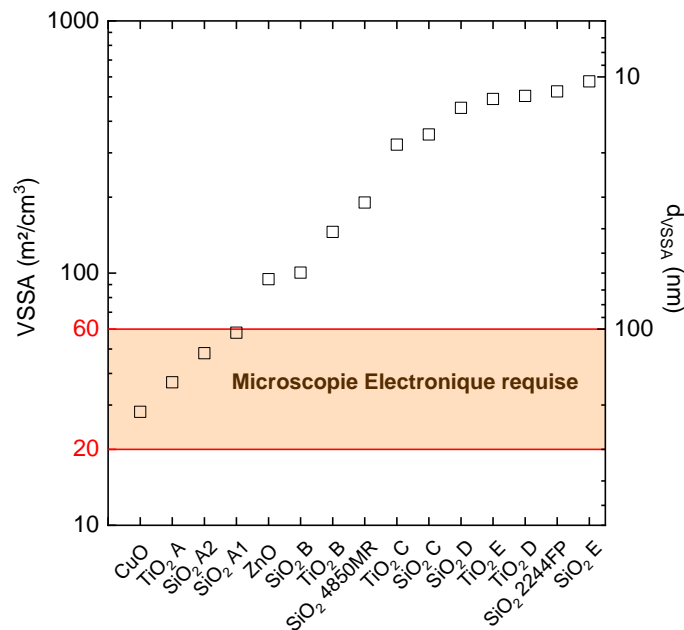


Figure 64 : Distribution des VSSA des poudres (ordre croissant) et diamètres équivalents associés. Les diamètres équivalents sont basés sur une hypothèse de forme de particule sphérique (facteur de forme $D = 3$).

Nous remarquons que sur la base seule des valeurs de VSSA, 11 poudres sont directement classées comme nanomatériaux et quatre nécessitent de réaliser de la microscopie électronique si l'on se réfère à notre approche proposée et la comparaison avec les valeurs seuils. Ceci représente donc plus de la moitié des matériaux qui sont directement repérés comme nanomatériaux sans effectuer de caractérisation supplémentaire.

Si l'on regarde maintenant ces résultats et que l'on compare avec ceux de la distribution en taille précédemment présentés dans ce chapitre, on voit que :

- sur la base de la VSSA, les matériaux allant du ZnO à la silice SiO₂ E sont correctement classés comme nanomatériaux et il n'y a aucun cas de faux positif.
- le CuO est classé comme nanomatériau avec la distribution en taille, mais comme non nanomatériau avec le d_{VSSA} (faux négatif).
- le TiO₂ A est classé comme non nanomatériau avec la distribution et le d_{VSSA} et les fumées de silice SiO₂ A1 et A2 sont repérées comme nanomatériaux avec la distribution et le d_{VSSA} mais ces trois dernières poudres se présentent comme des « cas limites » avec les deux approches.

Dans notre proposition, nous orientons vers l'établissement de la distribution en taille des particules constituantes dès que les valeurs de VSSA sont comprises strictement entre 20 et 60 m²/cm³. Ces seuils semblent raisonnables dans la mesure où l'on voit clairement sur le graphe que les valeurs de VSSA des fumées de silice SiO₂ A1 et A2 notamment sont proches de 60 m²/cm³, et le cas du CuO n'est plus un faux négatif puisque sa VSSA étant supérieure à 20 m²/cm³ (28 m²/cm³) mais inférieure à 60 m²/cm³, nous recommandons de réaliser aussi la distribution en taille des particules constituantes.

Supposons maintenant que nous adoptions l'approche du projet NanoDefine présentée dans le chapitre 2 [73]. Nous aurions déterminé la VSSA de chaque poudre comme dans notre approche au niveau de la première étape, et nous l'aurions comparée à une première valeur seuil de 6 m²/cm³. Nos poudres ont toutes des valeurs de VSSA supérieures à 6 m²/cm³. Nous aurions dû alors caractériser la forme des particules. Par suite, connaissant les formes des particules (que l'on a trouvées comme étant plutôt sphériques), nous aurions dû ajuster le seuil de comparaison de la VSSA à la valeur de 24 m²/cm³. Aucune des poudres n'a de VSSA en dessous de cette valeur seuil. Il aurait fallu par suite comparer au seuil de 60 m²/cm³. A ce niveau, le projet NanoDefine recommande de la microscopie électronique si la valeur de VSSA est inférieure à 60 m²/cm³.

Dans notre approche, nous préconisons de caractériser directement la distribution en taille des particules plutôt que d'ajuster des seuils de VSSA en fonction des formes observées. En effet, pour les poudres étudiées ici, l'ajustement des seuils de VSSA est inutile puisqu'en adoptant notre approche ou celle du projet NanoDefine, les quatre poudres dont la VSSA est inférieure à 60 m²/cm³ nécessitent dans tous les cas d'être davantage caractérisées avec la distribution en taille des particules constituantes. Notre proposition est donc plus opérationnelle, dans le sens où pour plus de la moitié des matériaux, nous évitons une étape de microscopie électronique tout en repérant convenablement les nanomatériaux sur la seule base de la VSSA.

Analysons maintenant nos résultats avec ceux de la littérature [73, 232] pour justifier le choix des valeurs seuil de notre approche : 20 m²/cm³ et 60 m²/cm³.

La figure 65 représente la distribution des valeurs de VSSA par ordre croissant. Elle inclut l'essentiel des valeurs de VSSA pour les poudres étudiées dans notre travail et dans la littérature [73, 232]. La forme des points correspond aux formes des particules qui ont été caractérisées par microscopie électronique (TEM ou SEM) dans les différents travaux : les cercles correspondent aux particules sphériques et les carrés aux particules en forme de

feuille. La lecture du graphe se fait de gauche à droite. L'axe horizontal du haut représente les valeurs de VSSA allant de 5 m²/cm³ à 1000 m²/cm³. Les valeurs des diamètres équivalents d_{VSSA} sont indiquées pour plusieurs graduations de VSSA caractéristiques sur deux axes horizontaux sous-jacents à celui de la VSSA :

- un axe de diamètre équivalent pour une hypothèse de particules sphériques ($D = 3$).
- un axe de diamètre équivalent pour une hypothèse de particules en forme de feuille ($D = 1$)

Les valeurs des points ne se lisent que sur l'axe horizontal VSSA, les axes des diamètres étant reportés à titre indicatif^z. Nous indiquons par trois zones de couleurs les différents seuils de notre proposition : la zone non nanomatériau en dessous de 20 m²/cm³ (rose), la zone nanomatériaux (vert) en deçà de 60 m²/cm³ et la zone intermédiaire (jaune) où de la microscopie électronique est nécessaire pour le repérage des nanopoudres. La couleur des points, rose ou vert, correspond au résultat du classement par microscopie électronique qui a permis d'établir le caractère nanométrique ou non des poudres. Aussi, si la couleur du point et celle de la zone sont les mêmes, la VSSA est en accord avec le repérage des nanomatériaux (ou non) par microscopie électronique. Un **point vert dans une zone rose** indique un cas de **faux négatif** et un **point rose dans une zone verte** indique un cas de **faux positif**.

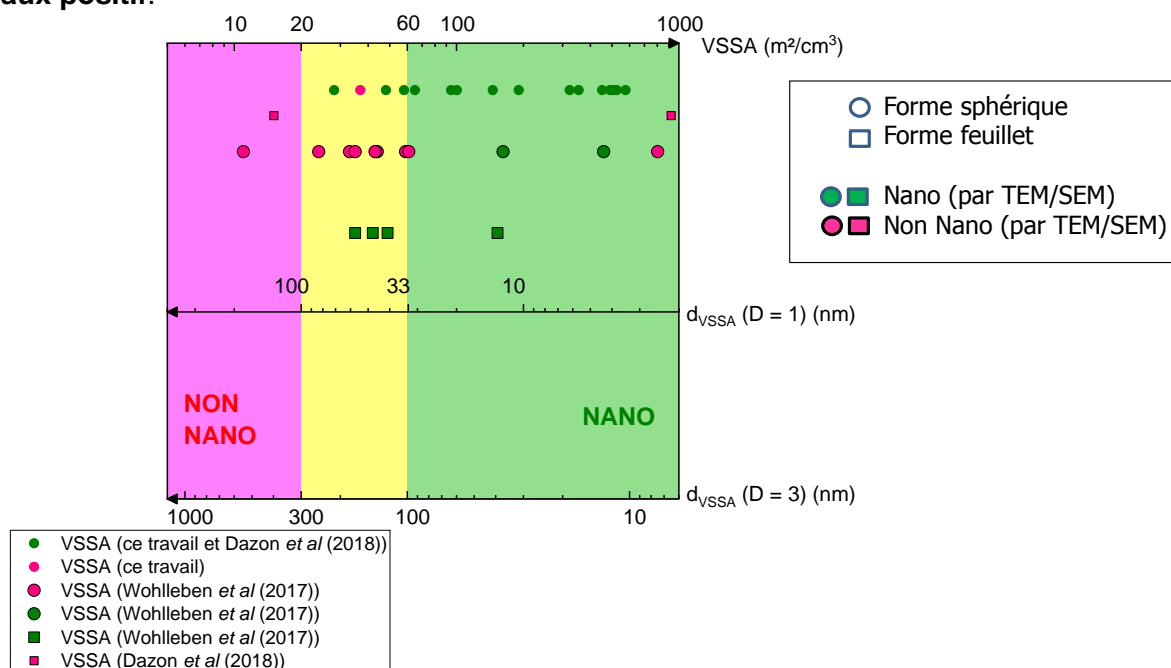


Figure 65 : Distribution des VSSA des poudres (ordre croissant) de ce travail et des données disponibles dans la littérature [73, 232].

Nous constatons que 14 poudres, sur un jeu de données de 33 matériaux toutes études confondues, sont identifiées correctement par la VSSA comme nanomatériaux et 2 poudres comme non nanomatériaux avec les seuils de notre approche. La moitié des cas peuvent donc être repérés comme nanomatériaux avec la seule VSSA et les seuils proposés sans caractérisation supplémentaire. Deux cas de faux positifs sont obtenus et aucun cas de faux négatif. Les poudres non nanométriques correspondent à un carbonate de calcium (CaCO₃) [232] de VSSA 15 m²/cm³ et composé de particules en forme de feuille, et un sulfate de baryum (BaSO₄) [73] de VSSA 11 m²/cm³ et composé de particules sphériques. En

^z L'axe de diamètre équivalent pour une hypothèse de particule en forme de fibre ($D = 2$) est compris entre les deux autres axes extrêmes mais il n'est pas reporté ici.

appliquant la définition de la Commission Européenne, nous aurions classé ces deux substances comme non nanomatériaux avec l'approche VSSA, et, nous aurions dû réaliser la distribution en taille pour confirmer qu'elles ne sont pas des nanopoudres.

Avec l'approche du projet NanoDefine, nous aurions dû caractériser la forme et comparer avec les limites $8 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ pour le CaCO_3 et $24 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ pour le BaSO_4 dans un premier temps. Les deux valeurs étant inférieures à ces seuils, nous aurions finalement comparé la VSSA du CaCO_3 avec $20 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ et celle du BaSO_4 à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, et le résultat aurait mené vers la réalisation de la distribution en taille des particules. Si l'on compare ces deux points avec notre approche, sans connaître la forme des particules, nous classons convenablement et directement ces deux poudres comme non nanomatériaux.

Sur cette base, on peut affirmer que connaître la forme des particules n'a finalement pas beaucoup d'importance. Les données obtenues dans notre travail confirment ce que nous évoquions dans le chapitre 2, à savoir, que dans l'approche du projet NanoDefine, nous sommes dans la majorité des cas amenés à comparer les VSSA aux valeurs seuils relatives à des diamètres équivalents de particules de 100 nm quelle que soit leur forme. L'approche de ce projet est donc très conservatrice, notamment, le premier seuil de comparaison de $6 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ qui semble mener systématiquement à la caractérisation de la forme des particules. Nous n'avons pas observé de VSSA inférieures à $6 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, ni dans nos travaux, ni dans ceux de la littérature. C'est la raison pour laquelle, nous proposons d'élargir la plage de valeurs seuils de sorte de limiter au maximum les cas de faux positifs et les cas de faux négatifs, tout en évitant de réaliser systématiquement de la microscopie pour caractériser à minima la forme des particules. Nous rappelons que réaliser de la microscopie remet sévèrement en question l'intérêt de la VSSA pour le repérage des nanopoudres qui est pourtant une méthode plus pratique et plus accessible que de la microscopie électronique.

Discutons maintenant de la pertinence de cette zone intermédiaire que nous avons définie. Huit points roses de cette zone intermédiaire identifient ces substances comme non nanomatériaux en comparant avec la valeur seuil $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ si nous ne connaissons pas la forme. Dans l'approche de la Commission Européenne, nous aurions dû réaliser alors pour ces huit matériaux de la microscopie électronique (distribution en taille des particules) pour valider leur non-appartenance à la catégorie des nanomatériaux. Dans l'approche du projet NanoDefine, la seule caractérisation de la forme n'aurait pas suffi, et il aurait fallu également réaliser la distribution en taille des particules.

Regardons désormais les points verts (cercles et carrés) de la zone jaune. Dans l'approche de la Commission Européenne, ces points étant inférieurs à $60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$, il faut réaliser la distribution en taille pour valider leur non-appartenance à la catégorie des nanomatériaux. Or, ces points verts sont des nanomatériaux via l'approche microscopie électronique. Avec l'approche du projet NanoDefine, un des points (cercle vert le plus à gauche dans la zone jaune) est proche de la limite de la classification en tant que non nanomatériaux (cas de faux négatif), car la dernière étape de comparaison dans la proposition du projet est réalisée avec la valeur seuil de $24 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. Or, ce point a une valeur de VSSA de $28 \text{ m}^2/\text{cm}^3$. La décision finale avec l'approche du projet NanoDefine aurait donc été de réaliser la distribution en taille des particules.

De cette comparaison, il ressort finalement que l'approche que nous proposons se veut plus opérationnelle car :

- la VSSA est proposée comme méthode première de repérage des nanopoudres.
- l'intégration de deux seuils relativement conservateurs permet de repérer convenablement les poudres nanométriques et celles qui ne le sont pas sans réaliser systématiquement de la microscopie pour confirmer les résultats.
- les cas de faux positifs ou de faux négatifs sont relativement limités.

Soulignons toutefois que les cas de faux positifs observés sur la figure 65 correspondent à des matériaux très microporeux (un charbon actif et une zéolithe), de surfaces spécifiques totales supérieures à 3000 m²/g et dont les surfaces externes déterminées par le modèle t-plot ont montré des valeurs relativement élevées (~ 600 m²/g), mais qui représentent à peine 20% de la surface spécifique totale. Il n'est donc pas surprenant d'avoir obtenu ces cas de faux positifs. Ces types de poudres ne représentent cependant pas la majorité des substances produites sur le marché, et des poudres microporeuses comme nous avons pu en caractériser dans notre étude (TiO₂ E et SiO₂ 4850MR) sont davantage rencontrées dans les milieux professionnels.

Enfin, nous noterons que nous ne définissons pas de tolérance avec les valeurs seuils, c'est-à-dire que toute valeur de VSSA strictement en dessous de 20 m²/cm³ catégorise la poudre comme non nanomatériaux tandis que toute valeur strictement en dessus de 60 m²/cm³ catégorise comme nanomatériaux. Ce choix de ne pas proposer de tolérance repose sur les valeurs expérimentales de VSSA à ce jour disponibles. Sur la figure 65, nous remarquons qu'il y a très peu de cas où les points sont proches des valeurs seuils, et quand bien même cette situation se présente, ces derniers sont soit dans la zone jaune soit dans la zone verte.

Toutefois, notre proposition repose intégralement sur les résultats de nos travaux et de ceux de la littérature à ce jour encore trop peu nombreux. Il apparaît notamment comme perspectives d'études :

- poursuivre les comparaisons de la microscopie électronique et la VSSA sur des poudres industrielles de chimies différentes et de forme de particules complexes peu étudiées à ce jour (forme aciculaire, système cœur-coquille, poudre métallique, polymères...). Avec davantage de comparaisons, nous pourrions définitivement cesser de systématiquement vérifier les résultats « VSSA » obtenus via notre approche comme nous l'avons fait ici pour la démonstration.
- d'étudier les cas de mélanges de poudres. A ce jour, aucune étude n'a porté sur le cas des mélanges de poudres composées de plusieurs populations de particules dont une population serait par exemple non nanomatériau et une autre nanomatériau. La VSSA, telle qu'utilisée dans notre approche, serait-elle toujours garante de limiter les cas de faux positifs et de faux négatifs ? A partir de quel pourcentage de chacune des populations serions-nous dans l'erreur par rapport à la méthode de la microscopie électronique ?

Un repérage pertinent des nanopoudres pour la première étape de l'évaluation qualitative des risques (approche de control banding) est essentiel, et ces perspectives de travail semblent en accord avec la poursuite d'un développement responsable des poudres nanométriques.

Résumé du chapitre 4

Dans ce chapitre, nous avons présenté une démarche de repérage des nanomatériaux opérationnelle pour la mise en œuvre de l'évaluation des risques des travailleurs les manipulant.

Nous avons présenté dans un premier temps l'exercice d'intercomparaison des méthodes de caractérisation et des matériaux de référence associés afin de valider les protocoles expérimentaux et de vérifier la qualité de l'échantillonnage des poudres réalisé avant le programme expérimental.

Ensuite, nous avons présenté la méthodologie de caractérisation que nous avons proposé de mettre en œuvre sur les poudres industrielles choisies. Celle-ci se déroule en deux étapes. La première étape consiste à réaliser en parallèle sur la poudre une caractérisation du potentiel zêta par électrophorèse laser Doppler, de la composition chimique de la poudre par Plasma à Couplage Inductif (ICP), fluorescence X (XRF) et analyse thermique, et une caractérisation de la structure cristalline par Diffraction des Rayons X (DRX).

Le potentiel zêta est une information importante pour la formulation d'une suspension colloïdale (ou colloïde) stable en vue d'une utilisation pour la microscopie électronique (TEM, SEM) ou de la DLS. La composition chimique et la structure cristalline intervient quant à elle, dans la préparation des échantillons et l'analyse des résultats d'adsorption d'azote et de pycnométrie hélium pour la détermination de la VSSA. Cette première étape est importante à intégrer dans la méthodologie car les résultats de la distribution en taille des particules et de la VSSA sont très dépendants de la qualité de la préparation des échantillons. La seconde étape est la mise en œuvre de la microscopie électronique TEM et SEM et de la DLS pour l'obtention de la distribution en taille des particules, et en parallèle, la détermination de la VSSA par adsorption d'azote (surface spécifique externe) et pycnométrie hélium (densité du matériau).

Les résultats de la première étape de caractérisation ont montré que les poudres étaient pures et les protocoles de préparation des échantillons ont pu être élaborés. L'ensemble des résultats ont montré par ailleurs que les échantillons de poudres étaient homogènes. Nous avons pu voir également que l'ensemble des poudres choisies couvrent une large gamme de propriétés.

La comparaison des différentes méthodes de mesure de la taille des particules ont permis de montrer que i) la méthode DLS n'est pas convenable pour le repérage de nanopoudres, ii) que la méthode DRX peut être utilisée comme une méthode complémentaire dans le cas des particules sphériques et monocristallisées, iii) que la méthode VSSA s'avère pratique et robuste et peut être utilisée pour le repérage de nanomatériaux en combinaison avec la microscopie électronique (TEM ou SEM) au travers d'une démarche de caractérisation que nous avons proposée et argumentée. Cette proposition privilégie l'utilisation de la VSSA avec des recommandations concernant les analyses des résultats et la préparation des échantillons.

En termes de perspectives, nous avons notamment souligné la nécessité de confirmer nos résultats au travers d'une application beaucoup plus large de notre approche, sur des mélanges de poudres par exemple, ou sur des matériaux composés de formes de particules plus complexes et/ou d'autres natures chimiques.

CHAPITRE 5

Méthodes de dustiness : mise en œuvre et paramètres d'influence

Dans ce chapitre, les matériels, méthodes et résultats de la caractérisation des aérosols des poudres industrielles choisies seront exposés en quatre parties. Nous avons choisi de dérouler ce chapitre en suivant le concept d'une méthode de dustiness que nous avons illustré avec la figure 16 présentée au chapitre 2. Pour rappel, le concept d'une méthode de dustiness s'articule en quatre parties : le conditionnement du matériau avant l'expérience, l'intégration dans un banc d'essai composé d'une partie génération de l'aérosol et d'une partie échantillonnage et mesure, et enfin, une analyse des données produites.

Ainsi, la première partie de ce chapitre présentera les matériels et méthodes du conditionnement des poudres que nous avons utilisés, ainsi que les matériels, méthodes et résultats de la caractérisation des matériaux en termes d'affinité avec l'humidité. Nous rappelons que le conditionnement et la caractérisation de l'affinité des poudres avec l'eau sont nécessaires dans notre travail puisque nous souhaitons étudier l'influence du paramètre humidité sur les caractéristiques des aérosols. Nous développerons également dans cette partie les matériels et méthodes pour les mesures de densité bulk des poudres (relations poudres-aérosols).

La seconde partie présentera les bancs d'essai des méthodes de dustiness du vortex shaker (VS) et du petit tambour rotatif (SRD) en termes de procédures mises en œuvre pour les expériences et l'analyse des données, ainsi que la métrologie des aérosols associée.

La troisième partie présentera les résultats obtenus sur les poudres non conditionnées et celles conditionnées (influence de l'humidité des poudres) avec la méthode VS, et les résultats inhérents à la méthode SRD. Nous y développerons également les relations entre les propriétés des poudres et celles de leurs aérosols que nous avons pu mettre en évidence.

La dernière partie discutera l'ensemble de ces résultats et les perspectives d'études sur le volet dustiness.

5.1 Conditionnement et caractérisation complémentaire des poudres

5.1.1. Une enceinte climatique pour le conditionnement des matériaux

Afin d'étudier l'effet de l'humidité sur les caractéristiques des aérosols de poudres, nous avons choisi d'utiliser une enceinte climatique. Les critères de sélection pour le choix d'une enceinte étaient les suivants :

- couvrir une gamme d'humidité relative entre 10% et 90% pour une température ambiante.^{aa}
- stabilité de l'humidité sur plus d'un mois de fonctionnement pour une valeur de consigne donnée.
- régulation en humidité rapide entre une séquence d'ouverture et de fermeture de l'enceinte.
- aéraulique interne (vitesses d'air peu élevées pour éviter la mise en suspension des poudres lors du conditionnement).

Compte tenu de ces critères, notre choix s'est porté sur l'enceinte climatique de Climats (gamme EXCAL figure 66). Cet appareil, de dimension 540 mm (Largeur) x 600 mm (profondeur) x 700 mm (hauteur) et de volume utile 200 L, permet de balayer la gamme d'humidités relatives de 10% jusqu'à 90% et de températures de -30°C à 90°C limitée à un point de rosée de 6°C. Les vitesses d'air intérieures sont supérieures à 2 m/s, ce qui est élevé, mais il n'existait pas de gammes de produits commercialisés avec des vitesses d'air intérieures plus faibles.



Figure 66 : Enceinte climatique Climats utilisée pour conditionner les poudres avant les expériences de dustiness (photographie commerciale).

Afin de vérifier ces éléments cette enceinte a été caractérisée en termes d'homogénéité, de stabilité, et de régulation en humidité selon la norme FD X15-140 [234].

5.1.1.1. Caractérisation de l'homogénéité et de la stabilité de l'enceinte climatique

D'après la norme FD X15-140 [234], l'homogénéité de l'humidité dans une enceinte climatique désigne la différence maximale, obtenue en régime établi, entre les moyennes des différents points de mesures des humidités, augmentées de leur incertitude élargie, dans l'espace de travail pendant la durée des mesures. Elle est exprimée dans la même unité que le paramètre considéré (en % pour l'humidité).

^{aa} Dans notre travail, la température n'étant pas un paramètre étudié, nous n'avons pas intégré cette dernière dans les critères de sélection de l'enceinte climatique.

La stabilité de l'humidité dans une enceinte climatique désigne la valeur qui caractérise, en un point de l'espace de travail et en régime établi, les variations du paramètre dans le temps. Elle est exprimée dans la même unité que le paramètre considéré (en % pour l'humidité).

Pour vérifier ces éléments, 8 capteurs d'humidité ont été positionnés aux angles du volume utile de l'enceinte climatique et un au centre (figure 67). Ces sondes (HC2-A, Rotronic) ont été étalonnées au préalable à l'aide de tampons (Rotronic) couvrant la gamme d'humidité de l'enceinte climatique (10% à 90%). Pour notre étude, nous avons souhaité explorer trois taux d'humidités de conditionnement des poudres : 80%, 50% et 20% permettant ainsi de couvrir une grande gamme, et ce pour une température de 23°C. Les mesures avec les sondes pour ces trois taux d'humidités cibles se sont déroulées sur 80 minutes, la norme recommandant de réaliser au moins 30 minutes d'enregistrement.

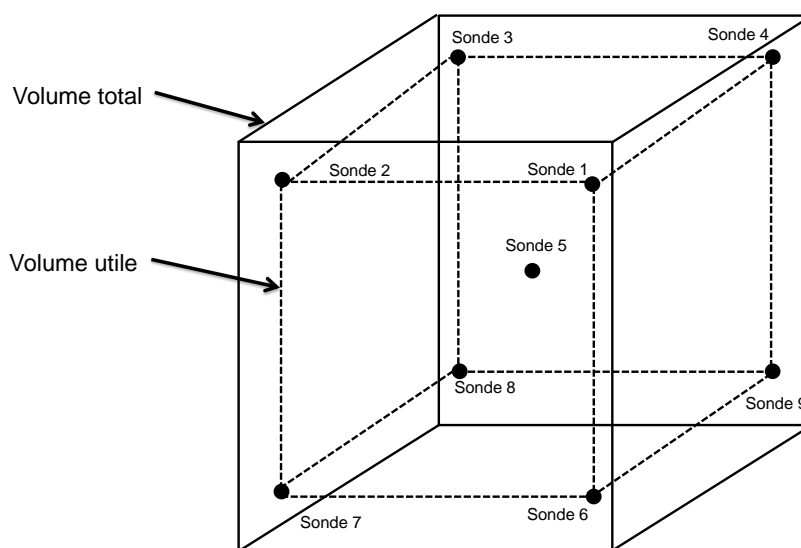


Figure 67 : Schéma du positionnement des sondes de mesure dans le volume utile de l'enceinte climatique Climats pour les mesures d'homogénéité et de stabilité de l'humidité.

Le tableau 34 montre les résultats d'homogénéité et de stabilité de l'enceinte climatique.

Tableau 34 : Résultats de la caractérisation de l'homogénéité et de la stabilité de l'enceinte climatique pour trois humidités de consigne.

Humidité de consigne	Homogénéité	Stabilité
80%	3.4%	2.1%
50%	2.2%	2.6%
20%	2.0%	3.0%

D'après les résultats du tableau 34, nous pouvons affirmer que l'enceinte climatique choisie est homogène pour les trois taux d'humidités de conditionnement explorés, et stable au cours du temps. Nous avons par ailleurs vérifié la régulation de l'humidité de l'enceinte en réalisant plusieurs essais d'ouverture/fermeture de l'enceinte pour le taux d'humidité de 80%. La figure 68 montre un exemple de cette réalisation pour un enregistrement sur 83 minutes de l'humidité avec les 9 sondes.

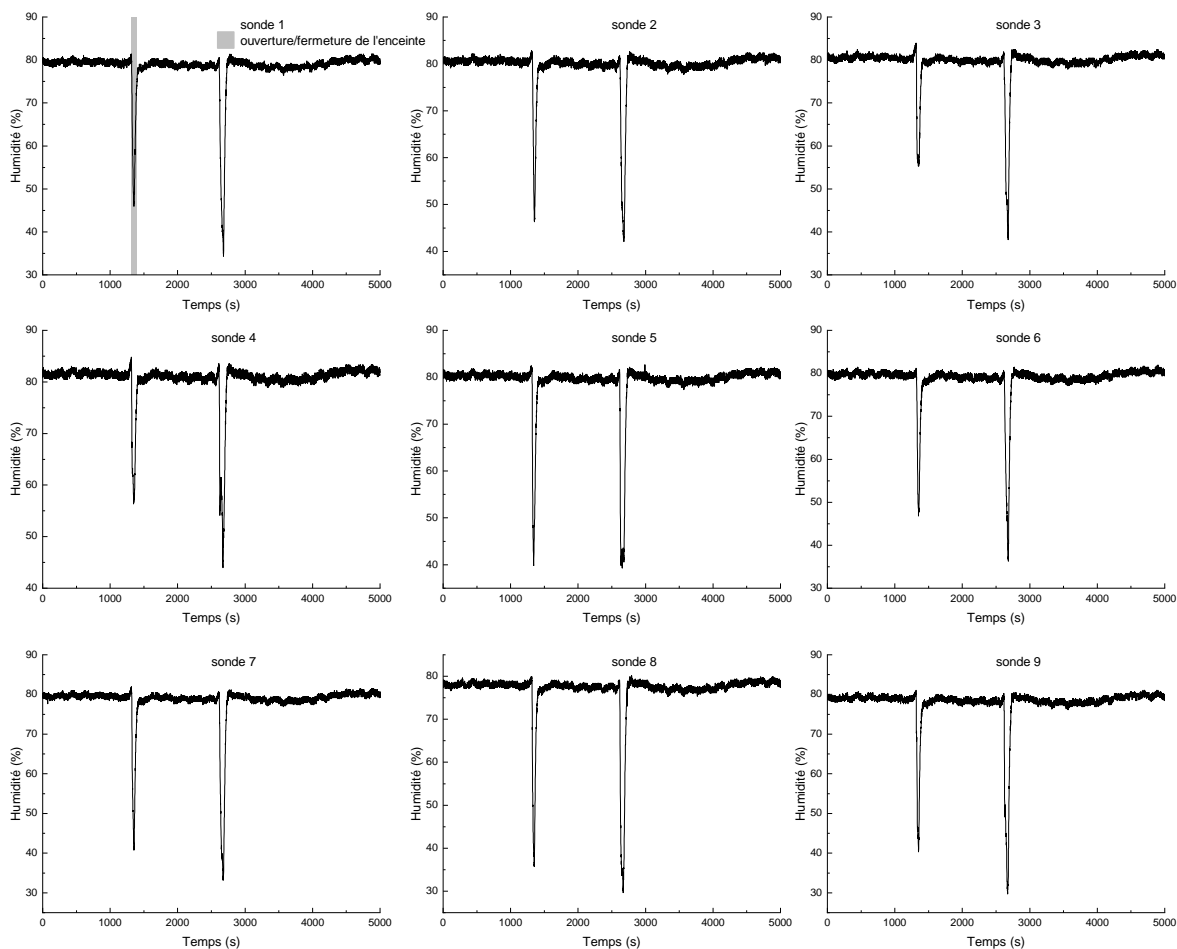


Figure 68 : Résultats des essais de régulation de l'humidité de l'enceinte climatique avec les 9 sondes de mesure pour deux périodes d'ouverture/fermeture de l'enceinte (humidité de consigne 80%).

L'enceinte climatique régule très rapidement l'humidité. En effet, d'après la figure 68, on constate que pour les 9 sondes, les périodes d'ouverture/fermeture entraînent une diminution significative de l'humidité par rapport à la valeur de consigne (passage de 80% à 30% ou 40%), qui est cependant rétablie en moins de deux minutes une fois l'enceinte refermée. Ces expériences nous ont confortés dans le choix de cette enceinte par rapport au critère de la régulation de l'humidité.

5.1.1.2. Dispositifs de conditionnement des poudres

Le conditionnement des poudres a également fait l'objet d'une pré-étude. En effet, les vitesses d'air dans l'enceinte climatique étant supérieures à 2 m/s, il y avait un risque important de mise en suspension durant le conditionnement. De plus, le conditionnement des échantillons nécessitait de s'assurer que tout le matériau conditionné soit humidifié de manière homogène (pas de gradient d'humidité dans la poudre).

Pour optimiser ce conditionnement, avons choisi d'exposer les poudres dans des boîtes de Pétri carrées (12 x 12 cm) possédant un couvercle avec des événements afin d'assurer un échange homogène avec l'air humide de conditionnement. Les boîtes de Pétri contenant les matériaux sont enfermées dans des cages en acier inoxydable parallélépipédiques (16.5 x 16.5 x 20 cm) percées de multiples trous, ralentissant dès lors la vitesse d'air rentrant dans les boîtes (figure 69).

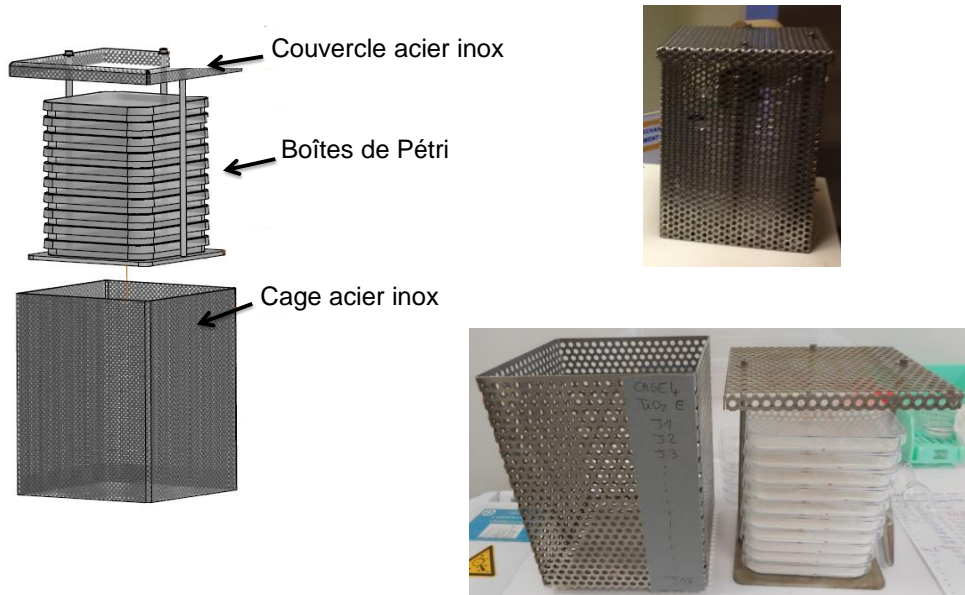


Figure 69 : Boîtes de Pétri utilisées pour le conditionnement des poudres et leurs cages de conditionnement.

Il est possible d'empiler jusqu'à 10 boîtes dans une même cage, permettant de conditionner entre 2 et 5 g de matière, quantités suffisantes pour les expériences de dustiness avec les méthodes VS et SRD comme nous le verrons plus loin.

Concernant l'épaisseur de poudre à étaler dans les boîtes de Pétri pour assurer la répartition uniforme de l'humidité sur le matériau exposé, nous avons choisi de conditionner la silice SiO_2 4850MR à 80% d'humidité à 23°C durant 1 jour pour différentes épaisseurs étalées dans la boîte allant de 1 mm à 5 mm. Nous avons mesuré les teneurs en eau correspondantes avec la HR83 (voir chapitre 4 paragraphe 4.1.3.1.1). Ces mesures ont été répétées trois fois. Cette poudre ayant une teneur en eau intrinsèque suffisante (> 14%), elle pouvait être un bon témoin pour mettre en évidence la présence d'un gradient d'humidité avec l'épaisseur de conditionnement. La figure 70 représente la teneur en eau de la SiO_2 4850MR en fonction de l'épaisseur de poudre conditionnée dans l'enceinte climatique.

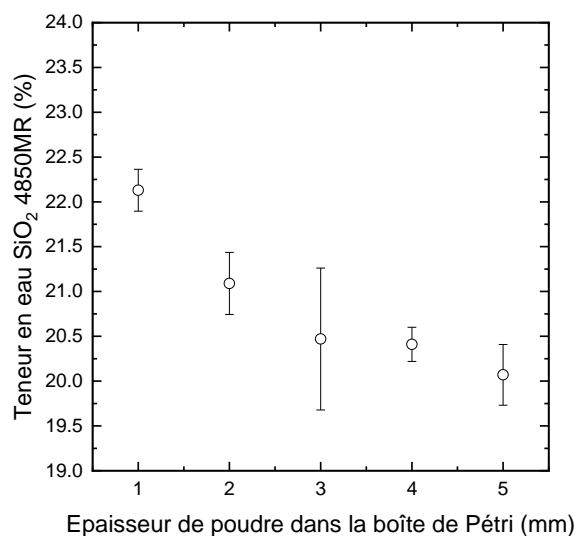


Figure 70 : Représentation du gradient d'humidité dans la poudre de SiO_2 4850MR et évolution de la teneur en eau de la poudre conditionnée (80% d'humidité relative, 23°C, 1 jour) en fonction de l'épaisseur étalée.

On constate que la teneur en eau de la poudre conditionnée décroît avec l'épaisseur. Les valeurs ont par ailleurs été analysées avec notre outil statistique et des différences significatives ont été mises en évidence entre l'épaisseur 1 mm et toutes les autres (p -valeur < 0.05). L'épaisseur de 1 mm de poudre à étaler a donc été retenue pour les conditionnements de toutes les poudres.

5.1.2. Caractérisation de l'affinité des poudres avec l'eau

La caractérisation de l'affinité des poudres avec l'eau connaît des applications multiples. Dans le domaine de l'agroalimentaire et de la pharmacie, il est crucial de disposer de cette information pour améliorer la préservation des denrées et des principes actifs [235-238]. Dans le domaine du bâtiment, et notamment pour les fumées de silice, cette caractéristique est toute aussi essentielle car elle conditionne l'efficacité des renforts des bétons qu'elles intègrent [239-240].

Dans notre étude, il était important de connaître le comportement hydrophile / hydrophobe des poudres pour l'interprétation des données relatives à l'influence de l'humidité du matériau sur les caractéristiques de l'aérosol.

A l'origine, la caractérisation de l'affinité d'un matériau avec l'eau se réalise par mesure de l'angle de contact θ entre une goutte d'eau et la surface plane du solide. Selon l'angle (θ) formé entre la goutte d'eau et la surface, il est alors possible de décrire le caractère « mouillable » du matériau (figure 71) en mesurant θ .

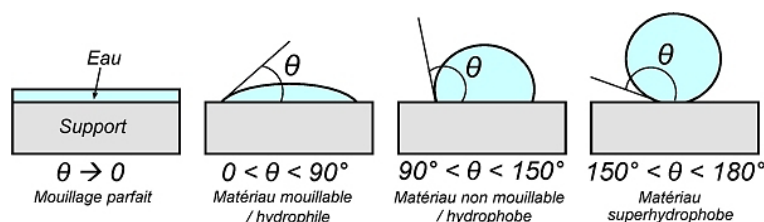


Figure 71 : Représentation des caractères hydrophiles/hydrophobes d'un matériau (mouillage).

Il existe plusieurs méthodes aujourd'hui pour mesurer l'angle de contact entre une goutte d'eau et la surface d'un solide. Ces méthodes ont été répertoriées par Lazghab *et al* [241] et Alghunaim *et al* [242]. On distingue notamment des méthodes de mesure de l'angle de contact directes et indirectes, mais on peut aussi caractériser l'affinité des matériaux avec l'eau par des méthodes comme l'adsorption de l'eau couplée à de la cinétique d'adsorption.

Sur la base de l'étude de ces deux revues, nous avons sélectionné trois approches pour la caractérisation de l'affinité des poudres avec l'eau qui s'avèrent les plus pertinentes d'après les auteurs pour être mises en œuvre sur des matériaux pulvérulents :

- **adsorption de l'eau** sous forme vapeur reposant sur les mêmes principes que l'adsorption d'azote présentée au chapitre 4.
- **cinétique d'adsorption** d'eau par thermogravimétrie.
- **ascension capillaire** pour mesurer de manière indirecte l'angle de contact entre une surface du matériau et une goutte d'eau.

Ajoutons que l'on peut déduire les mécanismes d'adsorption des molécules d'eau à la surface des particules à partir des cinétiques d'adsorption comme la littérature le montre sur quelques exemples de poudres de silices thermales [175, 176, 243].

5.1.2.1. Adsorption de l'eau

L'adsorption de l'eau réalisée dans notre étude est basée sur un principe de manométrie d'adsorption à l'instar des mesures des surfaces spécifiques avec l'azote.

Aussi, nous nous référons au chapitre 4, paragraphe 4.1.8 pour la description du dispositif expérimental.

Les poudres ont été dégazées pour ce faire un minimum de 12h à 80°C sous flux d'azote avant la réalisation des isothermes d'adsorption de l'eau (température des isothermes fixée à 298 K). Les mesures ont été réalisées au sein du laboratoire de L'ENSTIB pour les poudres de TiO₂, SiO₂ 244FP, SiO₂ 4850MR, ZnO et CuO tandis que pour les autres silices, elles ont été réalisées au MADIREL. La plage de pressions relatives d'eau couverte variait de 0 à 0.95.

5.1.2.2. Cinétique d'adsorption de l'eau

Les cinétiques d'adsorption de l'eau ont été réalisées par gravimétrie (voir chapitre 4 paragraphe 4.1.3.1.1). L'enceinte climatique présentée précédemment pour conditionner les poudres avant les expériences de dustiness a été utilisée pour ce faire au taux d'humidité relative de 80%^{bb} et à la température de 23°C. Les mesures de cinétiques d'adsorption d'eau ayant pour objectif principal de déterminer les mécanismes d'adsorption, cette étude a été réalisée sur un nombre restreint de poudres représentatives des deux groupes TiO₂ et SiO₂ : TiO₂ D et E, SiO₂ 244FP et SiO₂ 4850MR. Les poudres ont été conditionnées selon l'approche présentée précédemment, avec une boîte préparée pour chaque relevé de teneur en eau au cours du temps. La durée du suivi cinétique est d'un mois environ avec une mesure de la teneur en eau (Thermobalance HR83) toutes les 15 minutes jusqu'à 1h, ensuite toutes les heures jusqu'à 6 heures puis tous les jours pendant 3 jours, enfin, de manière aléatoire jusqu'au 29^{ème} jour de conditionnement. Ce suivi est schématisé sur la figure 72.

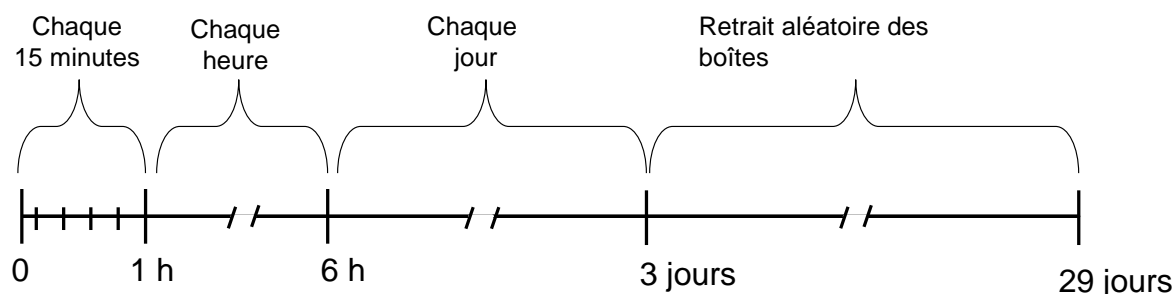


Figure 72 : Chronologie du retrait des boîtes de Pétri de l'enceinte climatique pour le suivi de la cinétique d'adsorption d'eau des poudres.

5.1.2.3. Méthode de l'ascension capillaire

La mesure de l'angle de contact entre une goutte d'eau et la surface solide des particules des poudres a été réalisée avec un tensiomètre DCAT21 (DataPhysics) selon le protocole de Delgado-Sánchez *et al* [244]. Le principe de mesure avec cet instrument est illustré sur la figure 73.

^{bb} En raison d'une très faible teneur en eau des poudres aux taux d'humidités relatives de conditionnement 20% et 50%, ne permettant pas de fait d'établir clairement la cinétique d'adsorption, ces dernières ont été réalisées pour un conditionnement à 80% d'humidité relative.

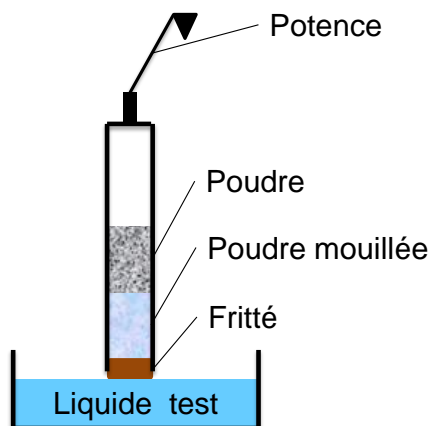


Figure 73 : Principe de la mesure par ascension capillaire avec un tensiomètre.

La masse M de liquide (kg) absorbé par l'échantillon de poudre (entre 10 et 50 mg) au travers d'un fritté est mesurée en fonction du temps (t) grâce à la potence. Cette potence est reliée à un tensiomètre et au logiciel d'acquisition des données du même nom que l'instrument. Par suite, l'équation 38 dite de « Washburn modifiée » est utilisée pour déterminer l'angle de contact θ connaissant, la viscosité dynamique du liquide η (kg/m/s), sa densité ρ (kg/m³) et sa tension de surface γ_l (kg.s⁻²). Le paramètre C (m⁵) est une constante qui dépend du matériau et qui doit être déterminée au préalable en mesurant la masse adsorbée d'un liquide parfaitement mouillant sur le lit de poudre en fonction du temps.

$$t \text{ (s)} = \left(\frac{\eta}{C \rho^2 \gamma_l \cos \theta} \right) M^2 \quad (38)$$

La courbe $M^2 = f(t)$ est une fonction linéaire de pente C avec $\cos \theta$ de valeur 1 puisque pour le liquide parfaitement mouillant, l'angle de contact vaut 0°. Si la constante C est connue pour chaque matériau, alors elle peut être utilisée pour établir une nouvelle droite $M^2 = f(t)$ avec l'eau et en extraire par suite l'angle de contact d'après l'équation 38.

Nous avons choisi le n-hexane comme liquide parfaitement mouillant pour la détermination de la constante C de chaque poudre, et avons ensuite réitéré les mesures avec l'eau. Ces mesures ont été réalisées à l'ENSTIB, et pour des raisons de disponibilité de l'appareillage, la SiO₂ 244 FP et la SiO₂ 4850MR n'ont pas été caractérisées avec cette méthode.

5.1.2.4. Résultats de la caractérisation de l'affinité des poudres avec l'eau

La figure 74 montre les isothermes d'adsorption de l'eau obtenues sur les poudres de TiO₂. On constate que les TiO₂ A et B ne sont pas des poudres très hydrophiles contrairement aux trois autres. En effet, la quantité d'eau adsorbée sur l'ensemble de la plage de pressions relatives d'eau est inférieure à 100 cm³/g, ce qui représente une teneur en eau totale des matériaux inférieure à 5%.

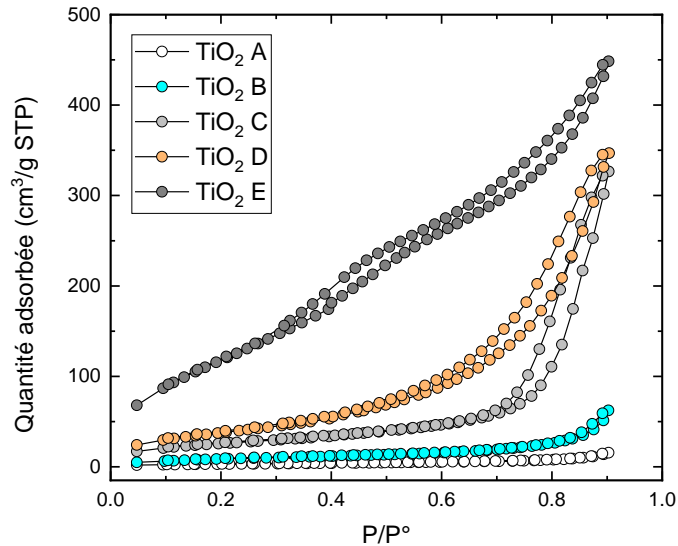


Figure 74 : Isothermes d'adsorption de l'eau des poudres de TiO_2 .

Parmi les silices, nous montrons les résultats obtenus sur la SiO_2 244FP et la SiO_2 4850MR sur la figure 75. Les isothermes d'adsorption de l'eau des autres silices sont typiques de matériaux peu hydrophiles à l'instar du TiO_2 A.

Les deux silices présentées sur la figure 75 sont des matériaux très hydrophiles d'après ces courbes. On note que la SiO_2 4850MR adsorbe l'eau dès les plus basses pressions relatives et sature sa surface à partir de la valeur 0.4 de P/P° . Ce comportement est typique de celui d'un matériau microporeux, ce qui est le cas pour cette silice comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent lors de la caractérisation de sa surface spécifique. La SiO_2 244FP adsorbe en revanche moins d'eau sur la gamme 0.1-0.6 P/P° et on observe une condensation capillaire à partir de 0.7 de P/P° . Ce comportement atteste d'une structure mésoporeuse de cette silice. Dans les deux cas, ces silices sont des matériaux que nous pouvons considérer comme très hydrophiles.

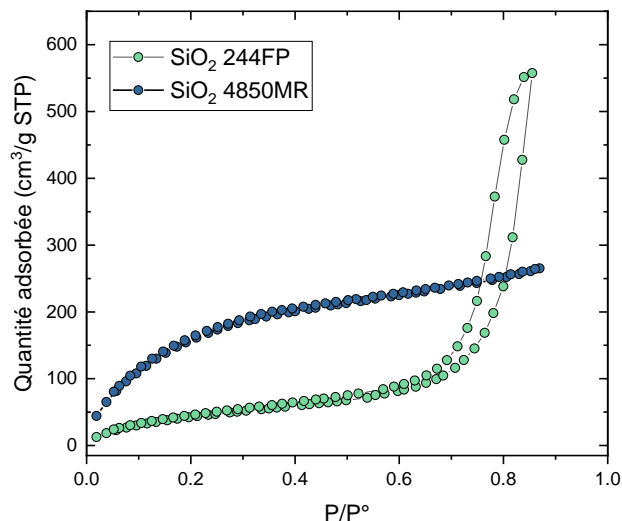


Figure 75 : Isothermes d'adsorption de l'eau des poudres de SiO_2 244FP et de SiO_2 4850MR.

Mentionnons que la pression relative d'eau P/P° correspond à ce qui est plus généralement appelée l'activité de l'eau. L'activité de l'eau désigne le ratio de la quantité d'eau environnant le matériau sur la quantité d'eau de saturation. La pression relative d'eau peut raisonnablement être assimilée à de l'humidité relative lorsque l'on travaille à la température de 25°C [235].

La figure 76 représente l'évolution de la teneur en eau des poudres TiO_2 D et TiO_2 E au cours du temps lors du conditionnement à 80% d'humidité relative dans l'enceinte climatique.

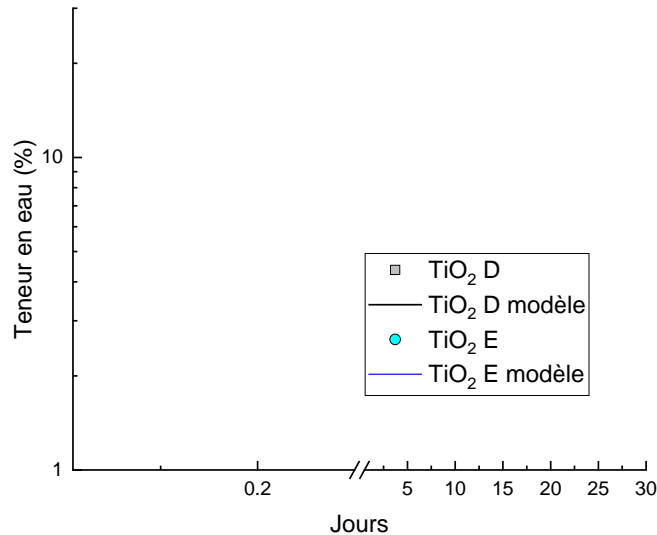
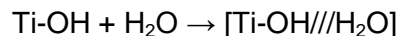


Figure 76 : Evolution de la teneur en eau des poudres de TiO_2 D et TiO_2 E en fonction du temps pour un conditionnement à 80% d'humidité relative en enceinte climatique.

Nous avons modélisé les cinétiques d'adsorption de l'eau sur ces poudres en supposant un mécanisme de pseudo-ordre 1 caractérisant une interaction purement physique entre les molécules d'eau et la surface solide des particules. Le processus ne dépend que de la concentration en un seul réactif. Dans cette hypothèse, on suppose donc une « réaction chimique » entre un hydroxyle^{cc} (groupe $-OH$) de surface d'une particule de TiO_2 et une molécule d'eau pour les conditions suivantes :

- un hydroxyle de surface interagit avec une seule molécule d'eau.
- la poudre est exposée à une quantité d'eau permanente : 80% humidité relative à 23°C.
- la quantité de $Ti-OH$ à la surface est assimilée à la teneur en eau initiale de la poudre avant conditionnement.

La « réaction chimique » s'écrit de la manière suivante :



La vitesse de disparition des $Ti-OH$, en supposant la réaction de pseudo-ordre 1, est décrite par l'équation 39 :

$$v = k \times [Ti - OH] \times [H_2O] \quad (39)$$

Or $[H_2O]_{initiale} \approx [H_2O]_{à t}$ car l'humidité relative reste constante dans l'enceinte climatique et k étant la constante de vitesse, il vient l'équation 40 :

^{cc} Les groupes $-OH$ (hydroxyles) sont responsables des interactions entre la surface des particules et les molécules d'eau via des forces de type van der Waals.

$$v = k' \times [Ti - OH] \quad (40)$$

Avec $k' = k \times [H_2O]_{initiale}$, la vitesse s'exprime ensuite selon les équations 41 à 44 :

$$\frac{d [Ti - OH]}{dt} = -k' [Ti - OH] \quad (41)$$

$$\frac{d [Ti - OH]}{[Ti - OH]} = -k' dt \quad (42)$$

$$\ln [Ti - OH]_{initiale}^t = -k' [t]_{initiale}^t \quad (43)$$

$$\ln \frac{[Ti - OH]}{[Ti - OH]_{initiale}} = -k' t \quad (44)$$

La vitesse de disparition des Ti-OH s'exprime donc selon l'équation 45 :

$$[Ti - OH] = [Ti - OH]_0 \exp(-k' t) \quad (45)$$

Et pour le produit formé correspondant, la vitesse d'apparition est :

$$[Ti - OH/H_2O] = [Ti - OH]_0 \times (1 - \exp(-k' t)) \quad (46)$$

Les résultats présentés sur la figure 76 montrent que le mécanisme réactionnel que nous avons supposé au travers du modèle est en accord avec les résultats expérimentaux. Les poudres ne sont donc pas transformées chimiquement, ce qui signifie que leur phase cristalline, leur densité ou encore la taille des particules constituantes ne sont pas affectées par la physisorption. Ces mêmes cinétiques d'adsorption de l'eau ont été observées sur les silices SiO₂ 244FP et SiO₂ 4850MR avec les mêmes modèles.

Un élément important à considérer pour le programme expérimental dustiness est l'établissement du palier de saturation. Il est essentiel de connaître cette information pour le conditionnement des poudres avant les expériences car il est souhaitable d'utiliser des matériaux « saturés » en eau (mais non transformés) pour maximiser les probabilités d'observer des effets de l'humidité sur les caractéristiques des aérosols.

D'après la figure 76, on observe l'établissement du palier de saturation après presque 5 heures de conditionnement (0.2 jours), mais une stabilisation complète au bout de 7 jours. Le conditionnement des poudres doit donc au moins durer une semaine à un taux d'humidité donné pour atteindre ce palier de saturation.

Soulignons cependant que le conditionnement n'ayant pas excédé un mois, ces résultats sont à considérer pour la seule durée étudiée. En effet, une transformation chimique (chimisorption) des poudres aurait pu s'opérer si les temps de conditionnement avaient été plus longs et accompagnés d'une température plus élevée comme plusieurs travaux sur ce sujet l'ont démontré sur les silices notamment [174, 176, 240].

Enfin, les mesures d'angle de contact que nous reportons sur la figure 77 complètent qualitativement les résultats précédents. On constate que l'ensemble des matériaux présentent un caractère hydrophile ou peu hydrophile et qu'une seule poudre se démarque très clairement des autres avec un caractère super-hydrophobe (SiO₂ D).

Nous avons déjà vu dans le chapitre 4 lors de la mesure de potentiel zêta, que la SiO₂ D se dispersait très mal dans l'eau. Nous mesurons également une teneur en carbone total relativement élevée pour cette silice thermique (~ 2%) qui aurait pourtant dû être, à l'instar des poudres SiO₂ C et E de même procédé de fabrication, plutôt proches de 0.03%. Bien que le fabricant n'indique pas clairement sur la fiche de données de sécurité, la présence de

revêtement à la surface des particules, l'ensemble des résultats de caractérisation de la composition chimique de surface (vus au chapitre 4), et de l'affinité de la SiO₂ D avec l'eau présentés ici, suggèrent fortement la présence d'un revêtement organique hydrophobe à la surface des particules. En revanche, pour les autres matériaux, le caractère hydrophile mis en évidence n'est pas surprenant puisqu'il est probable que des groupes chimiques de surface de type X –OH (avec X un atome de métal de transition Ti, Cu, Zn, ou métalloïde Si), résidus des solvants aqueux utilisés dans les procédés de synthèse, n'aient pas été éliminés lors de l'étape de séchage des matériaux et contribuent donc à une certaine hygroscopicité [245].

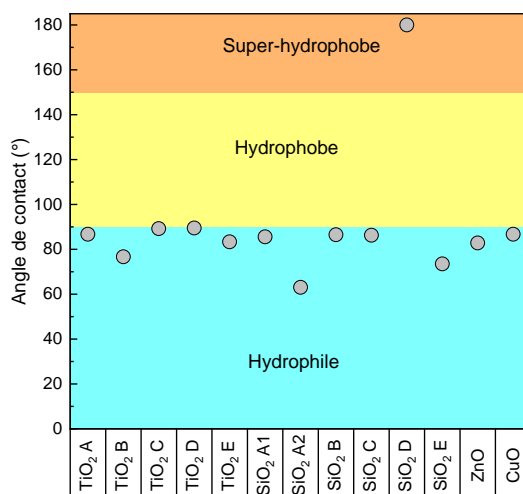


Figure 77 : Angles de contact entre une goutte d'eau et la surface des particules par ascension capillaire.

Suite à cette caractérisation de l'affinité des poudres avec l'eau, nous avons choisi de conditionner 10 matériaux parmi les 16 poudres industrielles de départ pour étudier l'effet de l'humidité sur les caractéristiques des aérosols. Nous avons souhaité travailler avec deux groupes, les TiO₂ et les SiO₂, et garder à la fois des matériaux peu hydrophiles, et donc *a priori* peu impactés par le conditionnement, et des matériaux hydrophiles potentiellement plus sensibles aux conditions environnementales. Le tableau 35 résume les matériaux choisis pour cet exercice de conditionnement.

Tableau 35 : Poudres de l'étude choisies pour les conditionnements aux trois taux d'humidités relatives de 80%, 50% et 20% avant les expériences de dustiness.

Poudre	Type
TiO ₂ A	Peu hydrophile
TiO ₂ B	Peu hydrophile
TiO ₂ D	Hydrophile
TiO ₂ E	Hydrophile
SiO ₂ A1	Peu hydrophile
SiO ₂ A2	Peu hydrophile
SiO ₂ C	Peu hydrophile
SiO ₂ E	Peu hydrophile
SiO ₂ 244FP	Hydrophile
SiO ₂ 4850MR	Hydrophile

Nous rappelons que nous avons choisi pour le conditionnement les taux de 80%, 50% et 20% d'humidités relatives et à la température constante de 23°C pour couvrir une large

gamme. La durée de conditionnement choisie est de 7 jours suite aux résultats de cinétiques d'adsorption de l'eau qui ont montré une saturation de la surface des matériaux à partir de cette durée.

Au travers de l'ensemble de l'exercice de caractérisation des poudres, nous avons pu mettre en évidence un lien entre les surfaces spécifiques totales et la teneur en eau. Les figures 78 et 79 montrent respectivement l'évolution des teneurs en eau en fonction des surfaces spécifiques pour les groupes des TiO_2 et des SiO_2 non conditionnés et conditionnés. La SiO_2 D n'est pas représentée sur ce graphe car connaissant désormais son caractère hydrophobe, elle ne peut être intégrée dans l'analyse. Les tableaux 36 et 37 regroupent les coefficients de corrélation R^2 obtenus pour un modèle de relation linéaire ajusté.

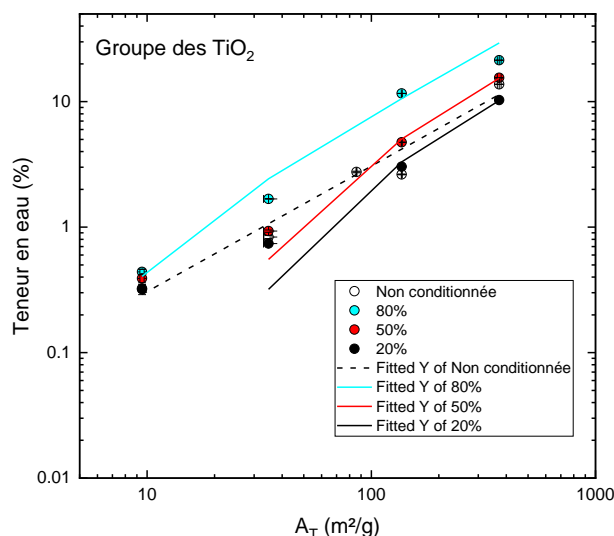


Figure 78 : Evolution des teneurs en eau des poudres de TiO_2 en fonction de leurs surfaces spécifiques totales, pour différentes humidités relatives de conditionnement dans l'enceinte climatique (conditionnement une semaine, mesure de teneur en eau avec la thermobalance HR83). Les barres d'erreurs indiquent un écart-type ($n = 3$).

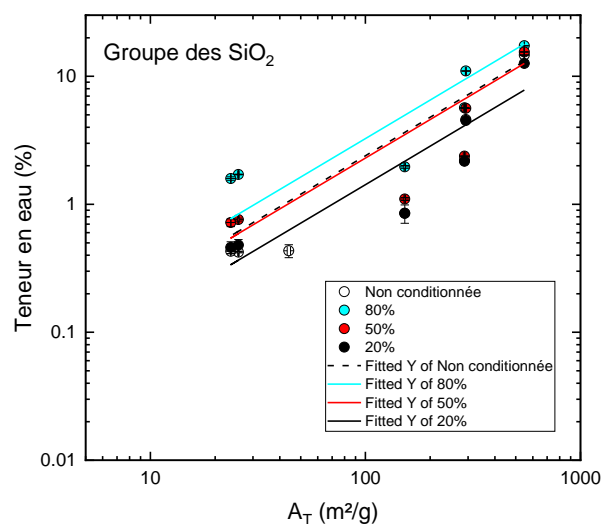


Figure 79 : Evolution des teneurs en eau des poudres de SiO_2 en fonction de leurs surfaces spécifiques totales pour différentes humidités relatives de conditionnement dans l'enceinte climatique

(conditionnement une semaine, mesure de teneur en eau avec la thermobalance HR83). Les barres d'erreurs indiquent un écart-type ($n = 3$).

Tableau 36 : Coefficients de corrélation R^2 obtenus pour les ajustements d'une relation linéaire entre la teneur en eau des poudres de TiO_2 et la surface spécifique totale.

Conditionnement	R^2
Non conditionnée	0.93
80%	0.93
50%	0.99
20%	0.99

Tableau 37 : Coefficients de corrélation R^2 obtenus pour les ajustements d'une relation linéaire entre la teneur en eau des poudres de SiO_2 et la surface spécifique totale.

Conditionnement	R^2
Non conditionnée	0.95
80%	0.98
50%	0.87
20%	0.80

Ces relations ne sont pas très surprenantes car de manière générale, plus la surface spécifique d'un matériau est grande, plus la réactivité de surface est exacerbée [246].

Aussi, nous pouvons supposer que l'eau s'adsorbe davantage sur les poudres de hautes surfaces spécifiques en raison de la présence à la surface des particules de groupes hydroxyles (-OH) résiduels mentionnés précédemment issus des procédés de synthèse et qui accroissent ainsi la teneur en eau comme démontré théoriquement et expérimentalement sur les silices [247] et les dioxydes de titane [245, 248].

5.1.3. Mesure de la densité bulk et de la densité tassée des poudres

5.1.3.1. Densité tassée pour la détermination du ratio d'Hausner

Dans le chapitre 2, nous avons mentionné un lien possible entre la densité bulk des poudres et leur pulvérulence au travers du ratio d'Hausner.

Dans notre étude, nous avons mesuré les densités bulk des poudres par gravimétrie en utilisant des cylindres en acier inox dimensionnés à $35 \text{ cm}^3 \pm 0.25$ et préalablement tarés. Les poudres sont versées dans les cylindres, puis la surface est arasée à l'aide d'une spatule avant la pesée des cylindres. La masse obtenue permet de calculer la densité bulk (ρ_{bulk}) présentée dans l'équation 13 (chapitre 2 paragraphe 2.1.4.2.4).

Bien que déjà mentionnées au chapitre 4 dans les graphes radars, nous rappelons au travers de la figure 80 les densités bulk mesurées et y indiquons à titre de comparaison, le ratio exprimé en pourcentage de cette densité par rapport à la densité du matériau. On constate que les densités bulk représentent entre 2 et 30 % seulement de la densité des matériaux, ce qui montre que les poudres sont constituées d'une très grande partie de

« vide » bien que pour la plupart, cette porosité représente peu de surface comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent.

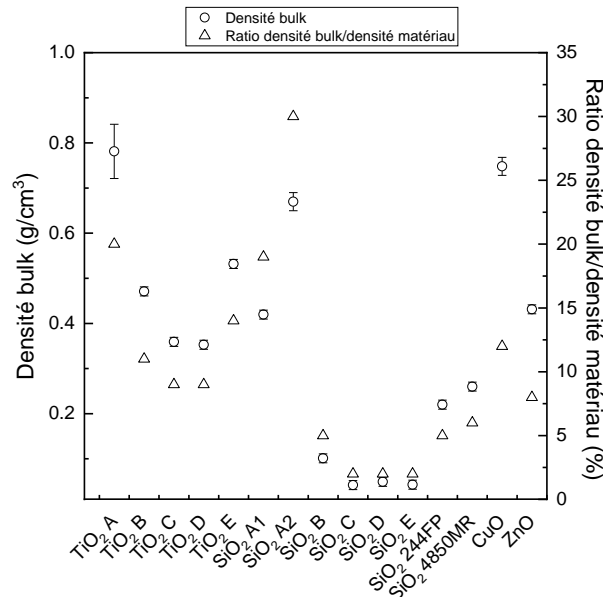


Figure 80 : Densités bulk des poudres mesurées par méthode gravimétrique. Les barres d'erreurs indiquent un écart-type ($n = 3$). Comparaison avec les densités théoriques des matériaux.

En parallèle de ces mesures, nous avons déterminé la densité tassée des poudres, ρ_{tapped} , afin d'obtenir le ratio d'Hausner présenté dans le chapitre 2, et pour lequel nous avons repéré un lien potentiel avec la pulvérulence. Pour ce faire, nous avons utilisé l'instrument AUTOTAP (AT-6 Quantachrome) selon les recommandations de la norme ASTM B527 [249] en versant entre 10 et 15 cm³ de poudre dans une éprouvette de volume 25 cm³ ± 0.1. L'éprouvette fixée sur un socle vibrant permet de réaliser des secousses verticales (des « taps »). Le volume final de poudre $V_{tassée}$ est lu sur l'éprouvette après trois séries de 1500 taps et correspond au volume de poudre « tassée », pour une masse initiale m (g) dans l'éprouvette (mesurée sur une microbalance XS205 (Mettler Toledo) de résolution 0.01 mg). La densité tassée est déterminée selon l'équation 47 :

$$\rho_{tapped}(g/cm^3) = \frac{m}{V_{tapped}} \quad (47)$$

Nous présenterons les résultats des ratios d'Hausner dans la partie dédiée aux relations entre les poudres et les caractéristiques de leurs aérosols (paragraphe 5.3.7).

5.1.3.2. Relation entre la surface spécifique et la densité bulk des poudres

Au travers de l'ensemble de l'exercice de caractérisation des poudres, nous avons pu mettre en évidence un lien entre les surfaces spécifiques totales et la densité bulk. La figure 81 montre l'évolution des densités bulk des poudres non conditionnées de TiO₂ et SiO₂ en fonction des surfaces spécifiques totales. Nous avons ajusté une loi de puissance (équation 48) d'après Detsi *et al* [157] liant la surface spécifique totale A_T (m²/g) du matériau, sa densité bulk ρ_{bulk} (g/cm³), la taille des pores d_{pores} présents dans la poudre et un paramètre C adimensionnel propre au matériau :

$$\rho_{bulk} = \frac{C}{A_T d_{pore}} \quad (48)$$

Le coefficient de corrélation obtenu est de 0.75 pour les TiO_2 et de 0.93 pour les SiO_2 pour cet ajustement. La diminution de densité s'expliquerait par le fait que lorsque les surfaces spécifiques des poudres augmentent, la porosité s'accroît créant alors davantage de surface de « vide ».

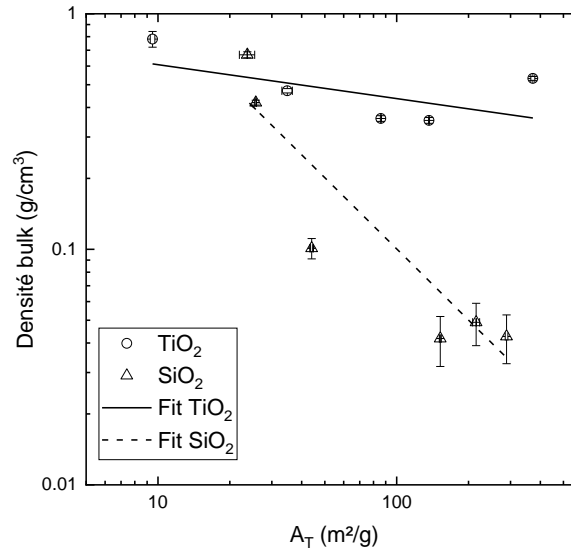


Figure 81 : Evolution des densités bulk des poudres de TiO_2 et SiO_2 non conditionnées en fonction de leur surface spécifique totale. Les barres d'erreurs indiquent un écart-type ($n = 3$).

Les relations obtenues entre la surface spécifique totale des poudres et la teneur en eau, et celles entre la surface spécifique totale et la densité bulk seront utiles pour la recherche de relations entre les caractéristiques des poudres et celles des aérosols.

5.2 Méthode de dustiness vortex shaker (VS) et small rotating drum (SRD)

5.2.1. La méthode de dustiness vortex shaker (VS)

La méthode vortex shaker mise en œuvre dans ce travail est décrite selon deux configurations (figure 82). Nous nous référons au chapitre 2 paragraphe 2.2.2.4 pour la description générale de la méthode et de son historique.

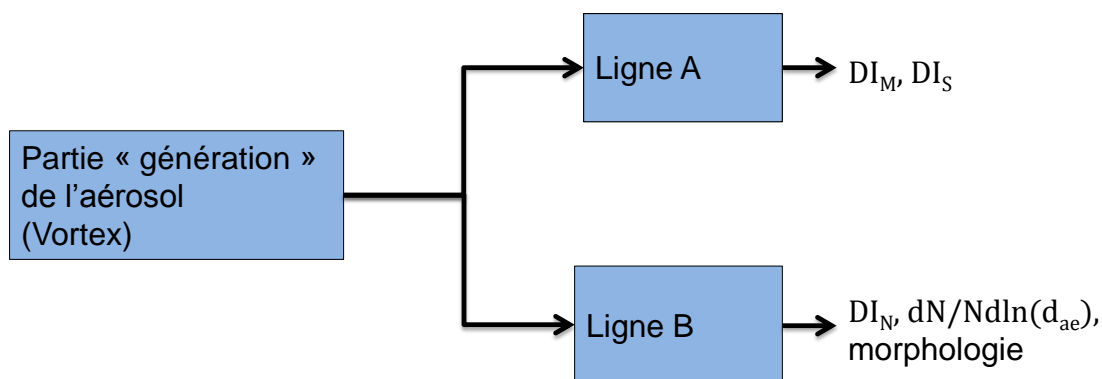


Figure 82 : Configurations du banc vortex shaker utilisé dans ce travail.

Une première configuration assemble la partie « génération » de l'aérosol avec une ligne d'échantillonnage A permettant de déterminer les indices de pulvérencence en masse (DI_M) et en surface (DI_S) que nous définirons plus loin.

La seconde configuration assemble la partie « génération » de l'aérosol avec une ligne d'échantillonnage B permettant de déterminer l'indice de pulvérencence en nombre (DI_N), la distribution granulométrique de l'aérosol ($dN/Nd\ln(d_{ae})$) et des prélèvements pour observation en microscopie électronique pour une analyse qualitative de l'aérosol (morphologie des particules, taille moyenne des agrégats observés...).

5.2.1.1. La partie « génération » de l'aérosol du banc d'essai VS

Le schéma du dispositif permettant de générer l'aérosol dans le banc VS est représenté sur la figure 83. Il est composé de deux parties :

- un tube cylindrique en acier inoxydable de volume 102 cm^3 dans lequel une très faible quantité de poudre (0.5 cm^3) est introduite. Ce tube est refermé par un couvercle muni de deux conduits également en acier inoxydable. Le premier permet l'entrée de l'air dans le tube et le second assure la sortie de l'aérosol vers la ligne d'échantillonnage.
- un dispositif vortex (IKA Genius 3) piloté par un moteur électrique placé à l'intérieur du système. Les vitesses de rotation de ce système varient entre 1000 et 1800 rpm (6 positions) d'après les données fournisseurs, et sont modulées manuellement.

Comme précédemment décrit dans le chapitre 2, l'aérosol est créé avec ce dispositif grâce à l'agitation continue du tube cylindrique contenant la poudre selon un mouvement orbital. De l'air filtré et contrôlé en humidité^{dd} (80% , 50% ou $20\% \pm 2$) traverse le contenant et transporte l'aérosol au débit de 4.2 L/min vers la ligne d'échantillonnage A ou B (vitesse d'air entrant dans le cylindre de 2.5 m/s , assurant un taux de renouvellement de l'air de 41 min^{-1} , soit un renouvellement de l'air dans le volume en moins de 2 s). Le choix de ce débit repose en partie sur la ligne A (voir le paragraphe ci-après) dans laquelle, la fraction alvéolaire de l'aérosol est prélevée à l'aide d'un dispositif de type cyclone (GK2.69) dont l'efficacité d'échantillonnage de cette fraction a été démontrée au débit 4.2 L/min [127]. Par ailleurs, lors de sa conception, le système devait assurer une vidange rapide du volume. Enfin, cette

^{dd} Dans nos expériences menées avec cette méthode, l'air comprimé entrant dans le dispositif provient d'un réseau commun de distribution, il n'est donc pas possible d'en contrôler la température. De manière générale la température du réseau d'air varie entre 18°C et 25°C .

méthode ayant pour objectif d'être la plus largement diffusée, le dispositif vortex devait être un système commercial.

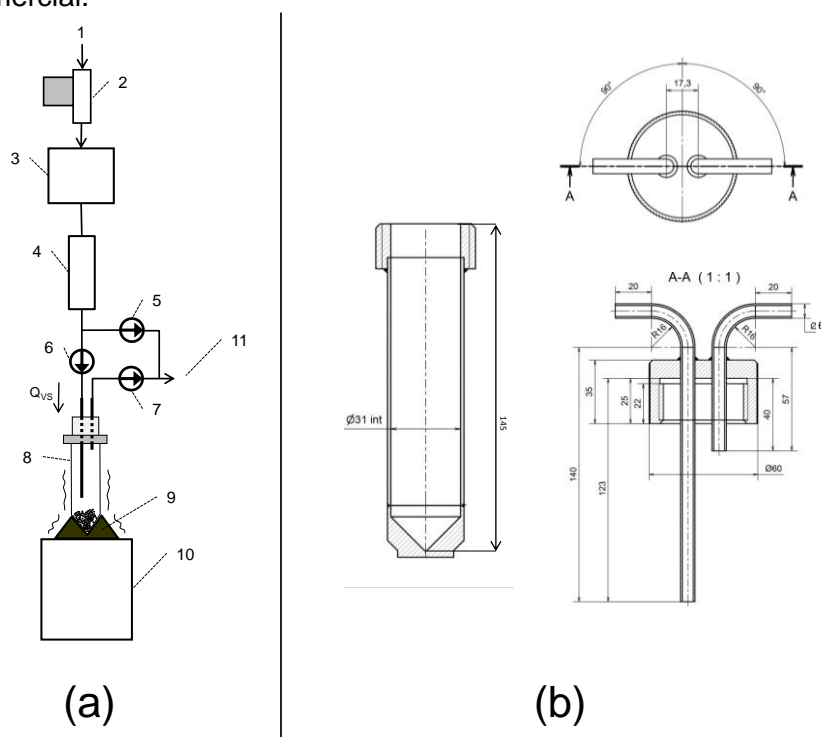


Figure 83 : (a) – Schéma de la partie « génération » de l'aérosol de la méthode VS avec 1 : air comprimé, 2 : débitmètre massique, 3 : système d'humification de type bulleur, 4 : filtre HEPA, 5 : vanne (entrée de l'air dans le cylindre et système de by-pass pour le chargement de la poudre), 6 : tube cylindrique contenant la poudre, 7 : socle en caoutchouc maintenant le cylindre, 8 : système vortex shaker (b) – Eléments géométriques du tube cylindrique (les longueurs sont exprimées en mm). Schéma d'après le standard pr EN 1799 [121].

La partie « génération » a été caractérisée en termes de fréquence d'agitation pour les différentes vitesses de rotation par mesures d'accélérométrie, et d'amplitude via des prises vidéo par caméra rapide.

Le tableau 38 montre les fréquences mesurées pour les différentes positions du vortex et les amplitudes du mouvement orbital correspondantes. Nous y indiquons également les biais des fréquences par rapport aux fréquences théoriques. Le tableau 39 montre un exemple d'évolution de la fréquence de la position 5 (30 Hz) sur une durée d'agitation de 60 s. Cette expérience d'accélérométrie a été réalisée pour vérifier que la durée d'agitation correspondant à notre procédure, permettait de générer un aérosol de manière homogène (voir plus loin dans cette partie). Ceci est effectivement le cas car la fréquence évolue peu sur la durée d'agitation (légère décroissance sur la durée de 60 s).

Tableau 38 : Fréquences associées aux vitesses de rotation du système vortex et amplitudes du mouvement orbital du tube cylindrique correspondantes.

Position	Fréquence (Hz) (biais)	Amplitude (mm)
1 (1000 rpm)	16.13 (- 3%)	6.33
2 (1100 rpm)	18.18 (- 1%)	6.31
3 (1200 rpm)	21.23 (6%)	6.39
4 (1400 rpm)	23.26 (0%)	6.25
5 (1800 rpm)	30.30 (1%)	6.25
6 (2000 rpm)	35.71 (7%)	6.16

Tableau 39 : Evolution de la fréquence d'agitation du vortex en fonction du temps sur 1 minute.

Durée (s)	Fréquence (Hz)
1	30.4
10	29.3
20	28.7
40	28.7
60	28.6

5.2.1.2. La ligne d'échantillonnage A

La ligne d'échantillonnage A connectée à la partie « génération » de l'aérosol permet de déterminer un indice de pulvéulence avec les métriques masse et surface. Le schéma du banc d'essai vortex shaker avec cette configuration est présenté sur la figure 84.

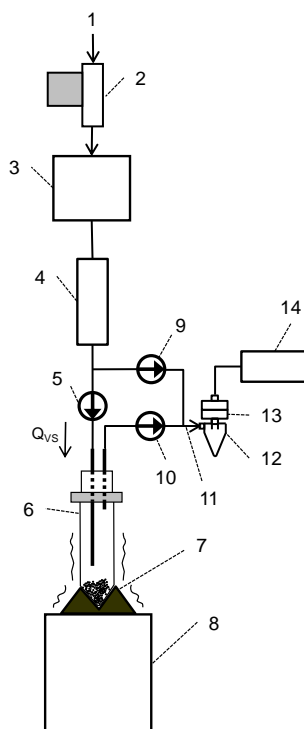


Figure 84 : Schéma du banc d'essai vortex shaker composé de la ligne d'échantillonnage de l'aérosol A, avec 9 : vanne du système by-pass, 10 : vanne de la ligne d'échantillonnage, 11 : tube de prélèvement antistatique (diamètre interne 6 mm), 12 : cyclone GK2.69 collectant la fraction alvéolaire de l'aérosol au débit de 4.2 L/min (Q_{vs}), 13 : cassette de prélèvement munie d'un filtre PTFE de diamètre 37 mm porosité 1 μ m, 14 : pompe. Schéma d'après le standard pr EN 1799 [121].

L'aérosol créé au cours de l'agitation du tube contenant la poudre est prélevé (fraction alvéolaire) sur le média filtrant. Comme précédemment expliqué, le cyclone GK2.69 pour ce faire a été retenu d'après les performances reportées dans la littérature [127].

Concernant le choix des média de collecte de l'aérosol, nous avons opté pour des membranes filtrantes en Téflon® (PTFE) de 37 mm de diamètre et de porosité 1 μ m (figure

85). Ces filtres sont repérés comme étant d'une grande efficacité de collecte (> 98%) [128] au débit de 4.2 L/min et ne possèdent pas une grande perte de charge (< 20 mbar) à ce débit par rapport à d'autres porosités ou d'autres diamètres de filtres (figure 86)^{ee}. Ils sont par ailleurs peu sensibles à l'humidité et aux effets électrostatiques.

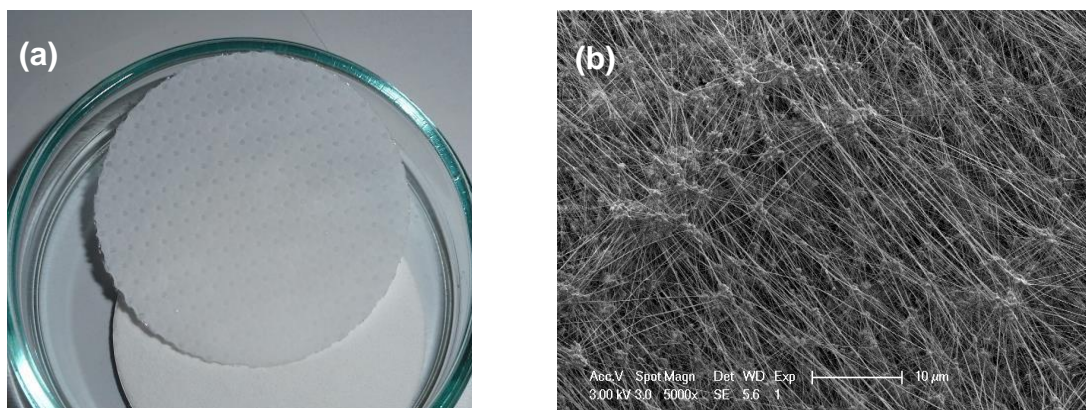


Figure 85 : Photographie d'un filtre PTFE 37 mm et de porosité 1 µm – (b) microphotographie SEM de la face collectrice du filtre PTFE que nous avons réalisé à l'IJL (CC-MEM, SEM XL30 FEG Philips).

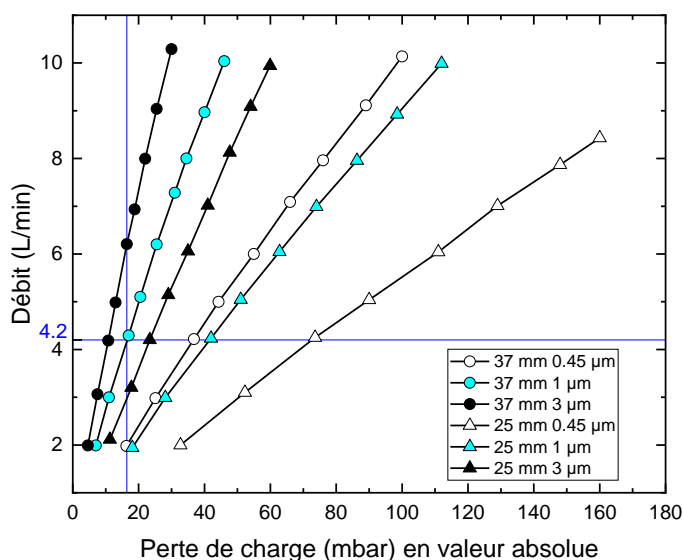


Figure 86 : Caractérisation de la perte de charge de filtres PTFE pour différents débits d'air.

Enfin, nous avons réalisé une pré-étude pour déterminer la limite de détection (LOD) de ces filtres PTFE. La LOD des filtres correspond à trois fois l'écart-type obtenu sur la variation de masse des filtres entre la première pesée (avant le conditionnement du filtre ou le prélèvement) et la dernière pesée (après le conditionnement du filtre ou le prélèvement). Pour ce faire, nous avons pesé un total de 250 membranes non prélevées et conditionnées un minimum de 24h dans différentes conditions d'humidités relatives (80%, 50% et 20%, correspondant à celles explorées pour le conditionnement des poudres). En parallèle, nous avons réalisé des prélèvements sur de l'air propre avec le banc VS (ligne A) pour différentes humidités d'air (80%, 50% et 20%) circulant dans le banc d'essai (trois répétitions pour

^{ee} Les expériences sur la perte de charge des filtres ont consisté à disposer un filtre PTFE dans sa cassette de prélèvement et à connecter l'ensemble à un débitmètre massique (devant la cassette) et à une pompe (derrière la cassette) puis à mesurer la perte de charge entre la cassette et la pompe avec un capteur de pression différentielle. Ce montage permet de tester plusieurs débits de 1 L/min jusqu'à 12 L/min.

chaque condition)^{ff}. Toutes les pesées ont été réalisées avec la microbalance XP6U (Mettler Toledo).

Le tableau 40 montre les différentes LOD obtenues suite à ces expériences. On constate que la limite de détection des filtres est très basse, que les membranes aient ou non prélevé de l'air dans le banc VS. Ces résultats montrent aussi que le banc d'essai est exempt de particules (et donc « propre ») avant la mise en œuvre des expériences avec les poudres. Ces résultats sont importants car la LOD des filtres prélevés intègre la détermination des limites basses des indices de pulvérulence en masse comme nous le verrons plus loin dans ce chapitre.

Tableau 40 : LOD des membranes PTFE obtenues pour des filtres non prélevés et conditionnés à différentes humidités, et LOD des membranes PTFE pour des expériences avec la ligne d'échantillonnage A du banc VS pour différentes humidités de l'air circulant dans le banc.

Humidité	LOD filtres non prélevés (µg)	LOD filtres prélevés (µg)
80%	4.0 (n = 50)	4.6 (n = 3)
50%	4.6 (n = 150)	5.6 (n = 3)
20%	3.2 (n = 50)	4.0 (n = 3)

La figure 87 montre un exemple de suivi des humidités de l'air dans la ligne d'échantillonnage du banc VS (Capteur HW4 Rotronic intégré dans le système de type bulleur). Comme nous pouvons l'observer, l'humidité de l'air dans le banc VS est très stable au cours des expériences et atteint bien les valeurs de consigne souhaitées. L'humidité de l'air dans le banc VS est ainsi un paramètre maîtrisé pour les trois valeurs cibles testées.

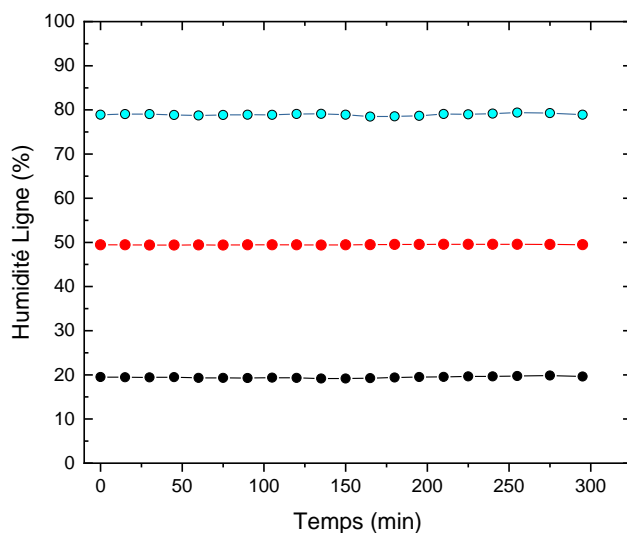


Figure 87 : Evolution de l'humidité de l'air de la ligne A d'échantillonnage du banc VS au cours de l'enchaînement de trois expériences de dustiness sur air propre.

^{ff} Le protocole utilisé pour ce faire est décrit dans le paragraphe 5.2.1.4 de ce chapitre.

5.2.1.3. La ligne d'échantillonnage B

La ligne d'échantillonnage B connectée à la partie « génération » de l'aérosol permet de déterminer un indice de pulvérulence en nombre, la distribution granulométrique de l'aérosol et de prélever des particules pour des observations en microscopie électronique. Le schéma du banc d'essai vortex shaker avec cette configuration est présenté sur la figure 88. Cette configuration mobilise notamment de la métrologie en temps réel. Le flow splitter (TSI®) indiqué sur le schéma permet de répartir de manière homogène l'aérosol créé au cours de l'agitation (conception isocinétique du flow splitter) vers les différents appareils de prélèvement : le CNC pour le mesurage de la concentration en nombre de l'aérosol émis, l'ELPI pour la mesure de la distribution en nombre des particules de l'aérosol et le système MPS pour le prélèvement des particules pour des observations en microscopie électronique. Dans cette configuration, il est nécessaire d'apporter un débit supplémentaire de dilution à l'ELPI (Q_{Dil} sur la figure) pour assurer celui de fonctionnement de l'instrument (10 L/min).

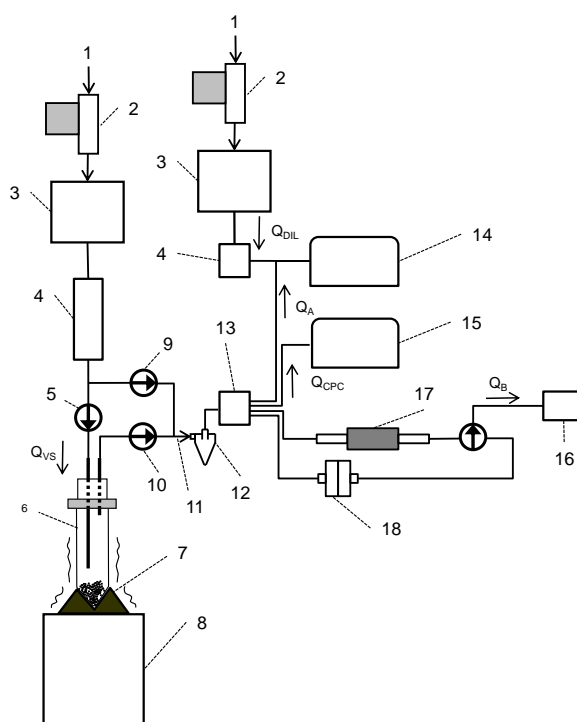


Figure 88 : Schéma du banc d'essai vortex shaker composé de la ligne d'échantillonnage de l'aérosol B, avec 9 : vanne du système by-pass, 10 : vanne de la ligne d'échantillonnage, 11 : tube de prélèvement antistatique (diamètre interne 6 mm), 12 : cyclone GK2.69 collectant la fraction alvéolaire de l'aérosol, 13 : flow splitter, 14 : ELPI au débit de 10 L/min (Q_A (2.5 L/min) + Q_{Dil} (7.5 L/min)), 15 : Compteur de Noyau de Condensation (CNC ou CPC) au débit de 0.7 L/min et équipé d'un cyclone de diamètre de coupure 2.9 μm à ce débit, 16 : pompe au débit de 1 L/min, 17 : système MPS, 18 : cassette munie d'un filtre PTFE 25 mm. Schéma d'après le standard pr EN 1799 [121].

Ces dispositifs ayant été décrits en partie au paragraphe 2.2.3 du chapitre 2, nous apporterons dans les paragraphes suivants davantage de justifications quant à leur choix pour la ligne d'échantillonnage B.

5.2.1.3.1. Le Compteur de Noyau de Condensation (CNC)

Afin de mesurer la concentration en nombre de l'aérosol émis, nous avons choisi d'utiliser le modèle de CNC 3007 (TSI). Cet appareil présente en effet des caractéristiques

intéressantes pour mesurer les concentrations en nombre des aérosols de poudres et sa mise en œuvre sur un banc d'essai :

- gamme de tailles des particules allant de 0.02 à 1 μm .
- gamme de concentrations allant de 0 à 10^5 \#/cm^3 (particule/ cm^3) qui est une gamme de concentrations attendues pour des aérosols de poudres.
- dimensions réduites : 24 (longueur) x 14 (largeur) x 14 (hauteur) cm (installation facilitée dans le banc d'essai et manipulation de l'appareil aisée).

Au cours de notre travail, nous avons utilisé deux CNC modèle 3007 (TSI) (dénommés ci-après CNC 3007 « MA 2009 » et « MA 2012 ») afin d'assurer la poursuite de la campagne expérimentale en cas de dysfonctionnement de l'un des deux appareils. Les performances de ces CNC ont été contrôlées régulièrement sur trois ans à l'aide d'un dispositif de vérification des compteurs (DCC) unique en France (le DCC) développé par Bau *et al* [131, 250]. Basé sur le couplage d'un système de génération d'aérosol de DEHS (di-éthyl-hexyl-sébacate $\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{O}_4$ n°CAS 122-62-3) maîtrisé, répétable et reproductible, et d'un système de mesure ergonomique, le DCC permet de vérifier l'aptitude d'un CNC à mesurer la concentration des aérosols sur quatre ordres de grandeur (10^2 à 10^6 \#/cm^3) et pour des distributions granulométriques couvrant la plage de 10 nm à 2 μm . Un CNC de référence (GRIMM 5.403) est utilisé pour les comparer aux concentrations mesurées par le CNC à vérifier.

La figure 89 montre l'évolution des ratios de concentrations des deux CNC de notre étude par rapport à la référence au cours du programme expérimental sous forme de boîtes à moustaches, dont nous précisons la lecture des caractéristiques représentées. Les ratios de concentrations sont établis pour une vingtaine de séries de mesures d'aérosols de DEHS sur une dizaine de minutes et sur toute la gamme de concentrations mesurables par les CNC 3007 au débit de 0.7 L/min (jusqu'à 10^5 \#/cm^3) de sorte que, pour chaque CNC étudié, le coefficient de variation soit inférieur à 5%.

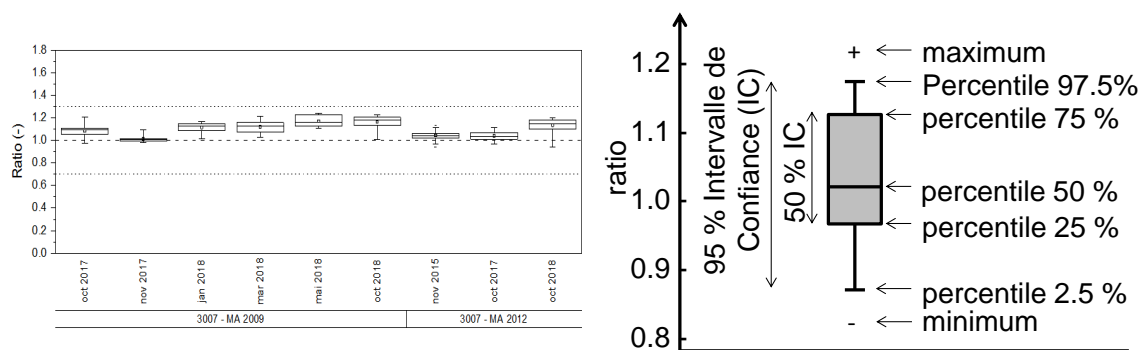


Figure 89 : Boîtes à moustaches représentant l'évolution des ratios de concentrations des CNC 3007 « MA 2009 » et « MA 2012 » vérifiés sur le dispositif DCC [250].

On constate que les CNC 3007 utilisés sont des appareils particulièrement stables au cours du temps. On ne note pas de très grand décalage entre la concentration du CNC MA 2009 ou du CNC MA 2012 par rapport au CNC de référence. En effet, nous avons jugé que les ratios compris entre 0.8 et 1.2 sont satisfaisants.

Cette vérification régulière appuie la pertinence de l'utilisation de ces appareils comme référence pour la mesure de la concentration en nombre des aérosols. Notons de plus que ces instruments ont un temps de réponse (durée entre la détection et le renvoi du signal) de l'ordre de la seconde, ce qui permet d'obtenir des données fidèles à l'aérosol réellement mesuré.

Le CNC employé dans l'ensemble du programme expérimental dustiness est le CNC 3007 MA 2009.

5.2.1.3.2. L'impacteur en cascade basse pression à mesure électrique (ELPI)

Pour la mesure des distributions granulométriques des aérosols, nous avons choisi d'utiliser l'impacteur en cascade basse pression à mesure électrique ELPI et sa version ELPI + (Dekati) ; couplés à leurs logiciels d'acquisition respectifs (version 4.0 pour l'ELPI et 1.0 pour l'ELPI +) pour mesurer les distributions granulométriques en nombre des aérosols. Cet instrument permet en effet de mesurer la distribution granulométrique des aérosols sur une gamme attendue pour les poudres (10 nm - 10 µm).

Avec un ELPI ou un ELPI+, l'aérosol est échantillonné à un débit de 10 L/min. Il traverse dans un premier temps le chargeur à effet couronne composé d'une électrode de tungstène (5 mm de hauteur) sous une tension de 5 kV, qui ionise positivement les molécules de l'air, et produit ainsi un bain d'ions positifs de très grande mobilité électrique. Ces derniers vont migrer rapidement à la surface des particules par diffusion. L'efficacité de charge est caractérisée par le produit de la pénétration P et du nombre moyen de charges portées par les particules n . Le produit Pn , également appelé loi de charge, dépend du diamètre équivalent en mobilité électrique de la particule supposée sphérique d_m , et est utilisé par le logiciel de l'ELPI pour convertir chacun des courants mesurés I par les électromètres situés à chaque étage (ou canal) de l'impacteur I en concentration en nombre C_N via la relation suivante (équation 49) :

$$C_N (\#/cm^3/s) = \frac{I}{PneQ} \quad (49)$$

Où :

- C_N est la concentration de particules par seconde ($\#/cm^3/s$) par étage.
- Q le débit de l'ELPI (cm^3/s).
- e la charge d'un électron ($1.602 \cdot 10^{-19}$ C).

Les lois de charge sont propres à chaque appareil et délivrées par le fabricant (équation 50 à 51) [251, 252] :

$$(ELPI) \quad P \times n = \left\{ \begin{array}{ll} 4.480 \times d_m^{1.9087} & d_m < 0.095 \mu m \\ 1.293 \times d_m^{1.3805} & 0.095 \mu m \leq d_m \leq 1.196 \mu m \\ 1.3529 \times d_m^{1.1308} & 1.196 \mu m \leq d_m \end{array} \right\} \quad (50)$$

$$(ELPI +) \quad P \times n = \left\{ \begin{array}{ll} 1.83 \times d_m^{1.225} & d_m < 1.095 \mu m \\ 1.8114 \times d_m^{1.515} & 1.095 \mu m \leq d_m \leq 4.282 \mu m \\ 3.3868 \times d_m^{1.085} & 10 \mu m \leq d_m \end{array} \right\} \quad (51)$$

Ainsi, grâce aux mesures de courants réalisées sur chacun des étages de l'impacteur, la distribution granulométrique en nombre est obtenue. En effet, chaque étage de l'impacteur est associé à un diamètre aérodynamique d_{ae} (µm) (équation 52) :

$$d_{ae}(\mu m) = d_m \sqrt{\frac{\rho C(d_m)}{\rho_1 C(d_{ae})}} \quad (52)$$

où ρ est la densité de la particule, ρ_1 celle de la particule prise à 1 g/cm^3 , et C le facteur de Cunningham [253].

Nous rappelons que les particules sont collectées selon un principe d'inertie sur chacun des étages. Dans ce travail, les plateaux d'impaction utilisés sur chaque étage sont des disques poreux métalliques⁹⁹ de 25 mm de diamètre que nous avons recouverts avec 2 μL d'huile inorganique fournie par le fabricant afin de limiter le rebond des particules entre les étages. Chaque étage de l'impacteur est caractérisé par un diamètre de coupure d_{ae50} que nous reportons dans le tableau 41 pour une densité de particule prise égale à 1 g/cm^3 . Les étages sont isolés les uns des autres par des pièces en Téflon[®].

Tableau 41 : Diamètre médians de coupure aérodynamiques de l'ELPI et de l'ELPI + pour une densité de particules prises égale à 1 g/cm^3 .

Etage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
d_{ae50} (μm) ELPI	0.0241	0.0314	0.051	0.099	0.214	0.322	0.585	0.904	1.524	2.278	3.807	6.369	9.447	-	-
d_{ae50} (μm) ELPI +	0.060	0.0136	0.0211	0.0328	0.0558	0.0928	0.177	0.296	0.487	0.848	1.43	2.14	3.57	5.98	8.87

Comme on peut le voir sur le tableau 41, ces appareils ELPI couvrent une large gamme de tailles, de quelques nm à environ $10 \mu\text{m}$, ce qui en fait des instruments de choix pour la mesure des distributions granulométriques en nombre des aérosols de poudres attendus pour couvrir cette plage de valeurs.

Pour convertir les courants en concentration (équation 49), il est donc nécessaire de connaître le nombre de charges (équations 50 et 51) portées par les particules impactant un étage donné associé à un diamètre aérodynamique. Pour ce faire, la connaissance du diamètre équivalent de mobilité électrique est requise (équation 52), impliquant de connaître la densité des particules [254, 255].

La densité est difficile à évaluer car il n'y a pas assez de matière collectée sur les étages de l'ELPI pour permettre une mesure par pycnométrie hélium par exemple. Il s'agit de plus de la densité des particules en phase aérosol, dont une des méthodes de mesure repose sur le couplage DMA (sélecteur de mobilité électrique), d'un APM (sélecteur de masse) et d'un CNC.

Si la densité des particules influe notablement sur la concentration en nombre, une étude théorique indique que ce paramètre modifie peu la distribution granulométrique d'un aérosol. La figure 90 représente l'évolution du ratio du diamètre médian aérodynamique (CMAD (Count Median Aerodynamic Diameter) équivalent du d_{ae50}) de plusieurs distributions simulées (loi log-normale) avec une densité de particule ρ par rapport à celui de référence ($\rho = 1 \text{ g/cm}^3$). Le GSD représente l'étendue de la distribution.

⁹⁹ Les plateaux d'impaction peuvent aussi être des surfaces d'acier inoxydables nues ou recouvertes de feuilles d'aluminium, graissées ou non.

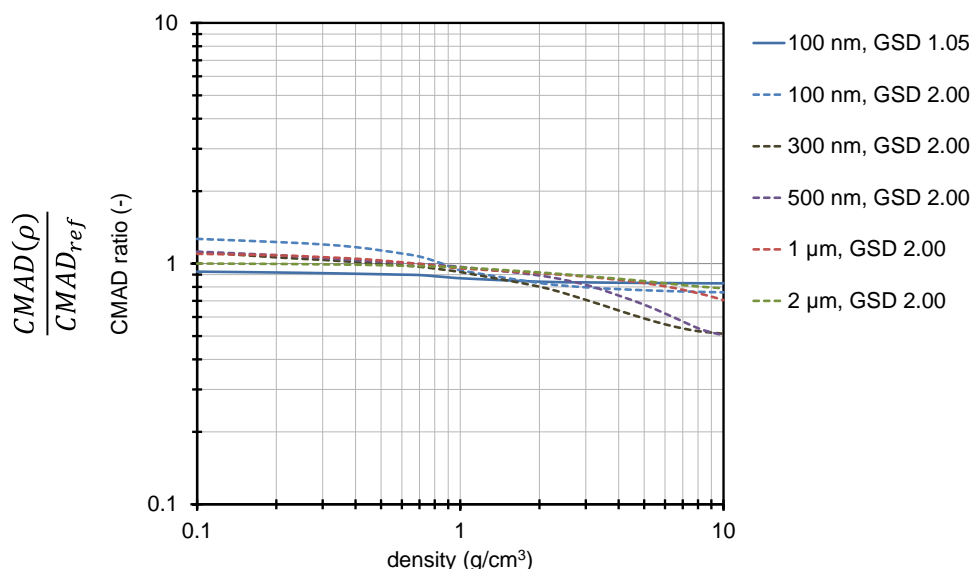


Figure 90 : Evolution du ratio du diamètre médian aérodynamique d'une distribution log-normale simulée avec une densité de particule ρ par rapport à celui de référence ($\rho = 1 g/cm^3$).

Pour une grande variété d'aérosols simulés, la densité des particules influence significativement la distribution granulométrique en nombre en sous-estimant les valeurs des diamètres médians par rapport à la référence pour des densités supérieures à $3 g/cm^3$ et ce, pour des aérosols de CMAD 500 et 300 nm et de GSD 2 (écarts supérieurs à - 20% par rapport à la référence). Nous avons donc choisi pour l'analyse des données produites avec les ELPI, de nous placer systématiquement dans une hypothèse de densité de particules prise égale à $1 g/cm^3$ pour l'établissement des distributions granulométriques en nombre des aérosols.

Un autre point d'importance lors de l'utilisation de l'ELPI est le temps de réponse instrumental. L'ELPI est calibré par l'opérateur à une valeur maximale de courant induit mesurable sur l'ensemble des étages de la colonne de l'impacteur. Ainsi, avant une mesure, on indique à l'instrument le courant maximal total mesuré sur l'ensemble des étages au-delà duquel l'instrument sature. Sur la version ELPI, ces calibres sont de 10 000, 40 000, 100 000 et 400 000 fA. Sur la version ELPI + les calibres s'ajustent en temps réel avec la concentration, l'opérateur n'intervient pas. Nous avons montré au travers de mesures d'aérosols de DEHS de concentrations adaptées aux canaux de l'ELPI sur le DCC, que les temps de réponse de l'appareil sont influencés par les calibres (figure 91). L'ELPI + a aussi été testé dans cet objectif de caractérisation du temps de réponse.

On note sur la figure 91 un temps de réponse à 95% d'autant plus élevé que le calibre est faible. Il est important de souligner que tous les canaux de l'ELPI ont le même temps de réponse quelle que soit sa valeur.

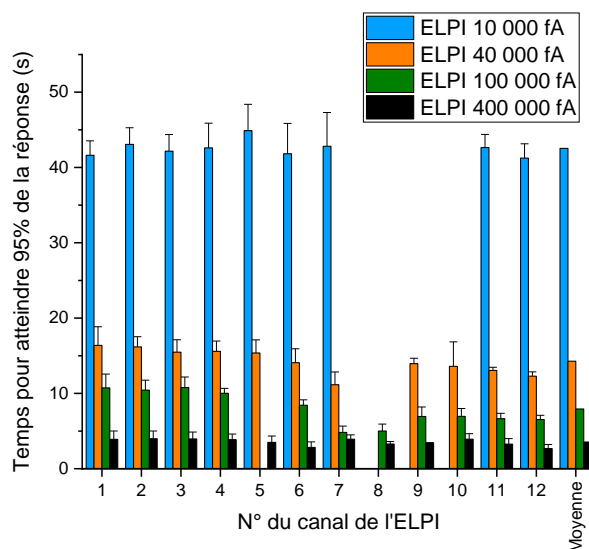


Figure 91 : Temps pour atteindre 95% de la réponse par canal de l'ELPI et pour les différents calibres (aérosol de DEHS).

Par ailleurs, pour un profil de concentration en nombre de particules simulé selon une loi exponentielle décroissante (figure 92), on constate que l'ELPI utilisé sur le calibre 400 000 fA et l'ELPI + sont les instruments qui renvoient le plus rapidement le signal après impaction des particules (1 à 2 s) contrairement aux autres calibres. Le cas le plus lent est le calibre 10 000 fA qui nécessite presque 20 s avant de renvoyer le signal. Cette durée est suffisamment longue pour ne plus correspondre à l'aérosol effectivement en cours d'échantillonnage à l'instant t.

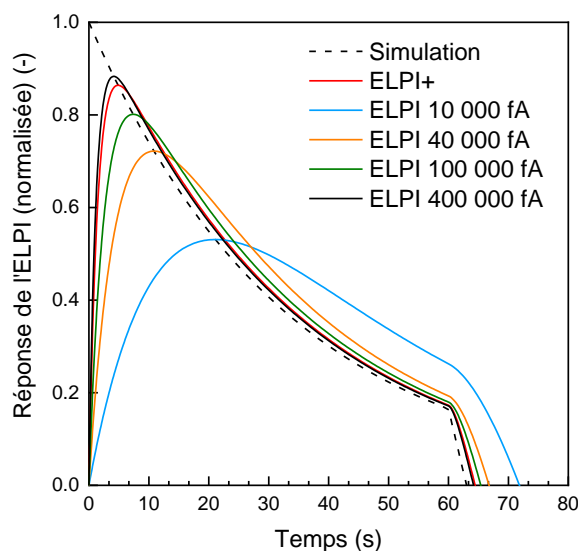


Figure 92 : Réponse normalisée à un pic de concentration de l'ELPI + et de l'ELPI pour les différents calibres.

Contrairement à la valeur de la concentration en nombre qui est effectivement influencée par le retard de renvoi du signal, si le calibre 10 000 fA est choisi, la distribution granulométrique (relative) ne l'est pas compte tenu du temps de réponse équivalent pour tous les canaux pour un calibre donné. L'ELPI n'étant pas notre instrument de référence pour mesurer la concentration en nombre des particules, le calibre choisi pour les mesures

est davantage basé sur les limites de quantification (LOQ) des électromètres. La LOQ correspond à la valeur minimale mesurable par l'appareil avec la précision requise. Ces LOQ ont été déterminées pour les différents calibres aux travers des séries de cinq à sept mesures d'une durée de 5 minutes sur filtre HEPA d'un aérosol de laboratoire ambiant. La LOQ correspond à 10 fois la moyenne des écarts-types de chaque série sur les valeurs des courants induits mesurés par canal. Le tableau 42 regroupe la valeur moyenne des LOQ mesurées par calibre pour l'ensemble des canaux de l'ELPI. Pour l'ELPI +, la valeur moyenne de la LOQ est de 5 fA. On constate que les calibres 10 000 fA et 40 000fA sont ceux qui ont les LOQ les plus basses.

Tableau 42 : LOQ moyennes de l'ELPI par calibre pour l'ensemble des canaux de l'impacteur.

Calibre (fA)	10 000	40 000	100 000	400 000
LOQ moyenne (fA)	5.0	6.3	8.8	30.4

L'ensemble de nos mesures sur le banc VS se sont déroulées avec l'ELPI ou l'ELPI + selon les disponibilités des appareils au laboratoire. Lorsque l'ELPI est utilisé, le calibre 10 000 fA est indiqué dans le logiciel d'acquisition. Sur la base des éléments de caractérisation de l'instrument, bien que le calibre de 10 000 fA affiche le temps de réponse le plus long, il reste celui pour lequel la LOQ est la plus basse. Etant donné que le temps de réponse n'affecte pas *a priori* le résultat de la distribution granulométrique en nombre, et que l'ELPI est l'instrument de référence pour ce faire, nous avons considéré que ce choix de calibre est raisonnable.

5.2.1.3.3. Le Mini particle Sampler (MPS)

Pour les prélèvements de particules en vue d'observation en microscopie électronique (TEM) et l'analyse qualitative des images (morphologie des particules, tailles moyennes des agrégats...), nous avons choisi d'utiliser le système Mini Particle Sampler (MPS), avec des grilles en cuivre (Holey Carbon film Cu 400 Mesh^{hh} (Agar Scientific)). Ce système est le seul à notre connaissance permettant de collecter directement les particules sur la grille (pas de préparation de la grille au préalable) et d'être en même temps très ergonomique (11 cm de longueur et facile à manipuler). Le film Holey des grilles est caractérisé par la présence de trous circulaires dans la membrane de carbone (permettant la circulation de l'air lors de l'aspiration de l'aérosol), de diamètres aléatoires allant de 0.8 à 1.6 µm. La figure 93 représente une microphotographie TEM d'un carreau de grille Holey Carbon film Cu 400 Mesh non prélevée que nous avons réalisée.

Ces grilles installées sur le système MPS ont cependant des efficacités de collecte qui dépendent de la taille des particules (mécanisme de filtration). Ainsi, pour des particules de tailles comprises entre 10 nm et 100 nm, les efficacités de collecte des grilles sont de l'ordre de 20% à 30%, tandis que pour des particules de tailles inférieures ou supérieures à cette gamme, les efficacités sont beaucoup plus grandes (jusqu'à 80%) [134]. L'utilisation du dispositif MPS ne peut donc avoir pour vocation de réaliser la distribution granulométrique des agrégats de l'aérosol à partir des images TEM, puisque une partie de l'aérosol n'est très probablement pas échantillonnée lors de son utilisation. Néanmoins, les données de microscopie peuvent compléter celle obtenues avec l'ELPI (morphologie des agrégats observés, tailles moyennes des agrégats).

^{hh} Le Mesh est une unité de longueur américaine, correspondant à 37 µm environ d'espacement entre les barreaux de cuivre pour 400 Mesh.

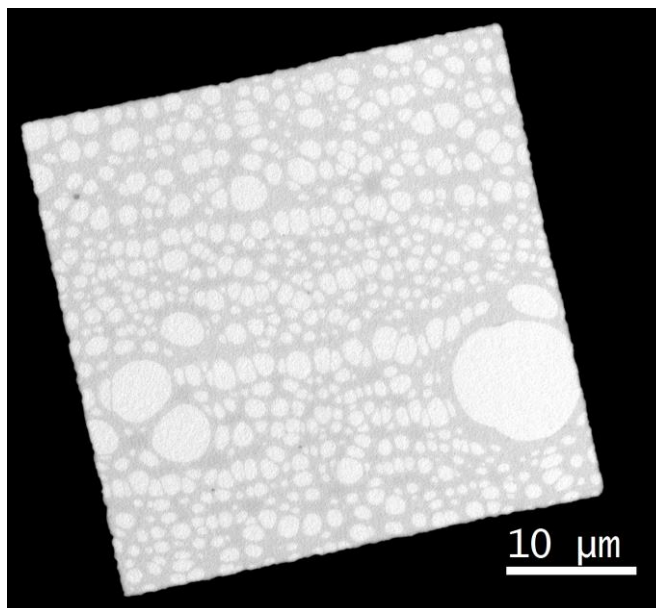


Figure 93 : Image TEM (CM 200, Philips) d'un carreau de grille Holey Carbon film Cu 400 Mesh utilisée pour les prélèvements des aérosols avec le dispositif MPS.

Dans notre étude, nous avons travaillé à un débit d'aspiration relativement faible de 1 L/min afin de ne pas endommager la membrane de carbone fragile. Des essais préliminaires sur de l'air propre dans le banc VS ont montré que les grilles n'étaient pas endommagées par ce débit.

5.2.1.4. Séquence d'essai avec la ligne d'échantillonnage A

La séquence d'un essai avec le vortex shaker avec la ligne d'échantillonnage A est représentée sur le logigramme de la figure 94. Le by-pass permet de maintenir le taux d'humidité de l'air dans la ligne d'échantillonnage lors de l'ouverture du cylindre. Le taux d'humidité ciblé est de 50% lorsque les poudres ne sont pas conditionnées, sinon, l'humidité relative cible est celle de conditionnement de la poudre (e.g une poudre conditionnée à 20% d'humidité relative implique un taux de 20% pour l'air transportant l'aérosol dans le banc VS). Si la répétition d'une expérience avec une même poudre est réalisée, la procédure de nettoyage implique le soufflage avec de l'air comprimé de l'ensemble des parties du banc. Si l'on change de matériau, (e.g passage d'un essai avec la SiO₂ E à un essai avec le TiO₂ E) toutes les parties du banc sont nettoyées à l'eau et à l'isopropanol, puis mises à sécher en étuve de laboratoire la nuit avant les nouveaux essais.

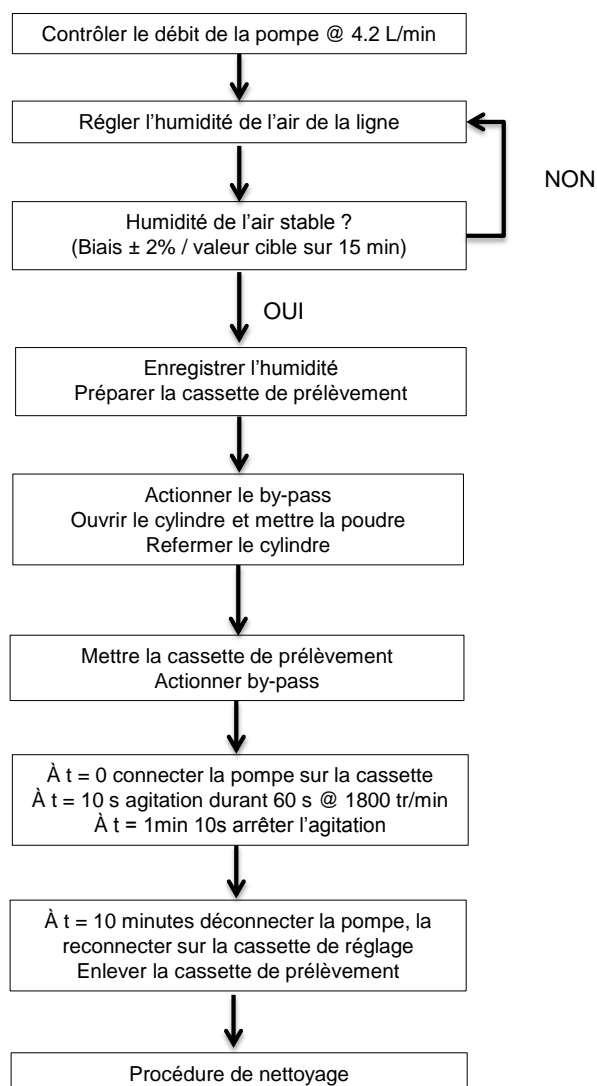


Figure 94 : Séquence d'essai avec la ligne d'échantillonnage A du banc VS.

5.2.1.5. Séquence d'essai avec la ligne d'échantillonnage B

La séquence d'un essai avec le vortex shaker avec la ligne d'échantillonnage B est représentée sur le logigramme de la figure 95. Elle requiert davantage d'étapes que la configuration prélèvement. Les prélèvements avec le MPS ont systématiquement été réalisés dans le second ou le troisième essai pour une condition donnée. En effet, lors d'un premier essai de dustiness avec une poudre, nous ne connaissons pas les niveaux de concentrations qui vont être atteints lors de la mise en suspension. La saturation de la grille du MPS ayant déjà été observée [162-164], il est donc prudent de réaliser un premier essai sans prélever l'aérosol, puis au second ou au troisième essai, d'adapter le temps de prélèvement à la concentration attendue. Ceci suppose que ces essais sont répétables par rapport au premier.

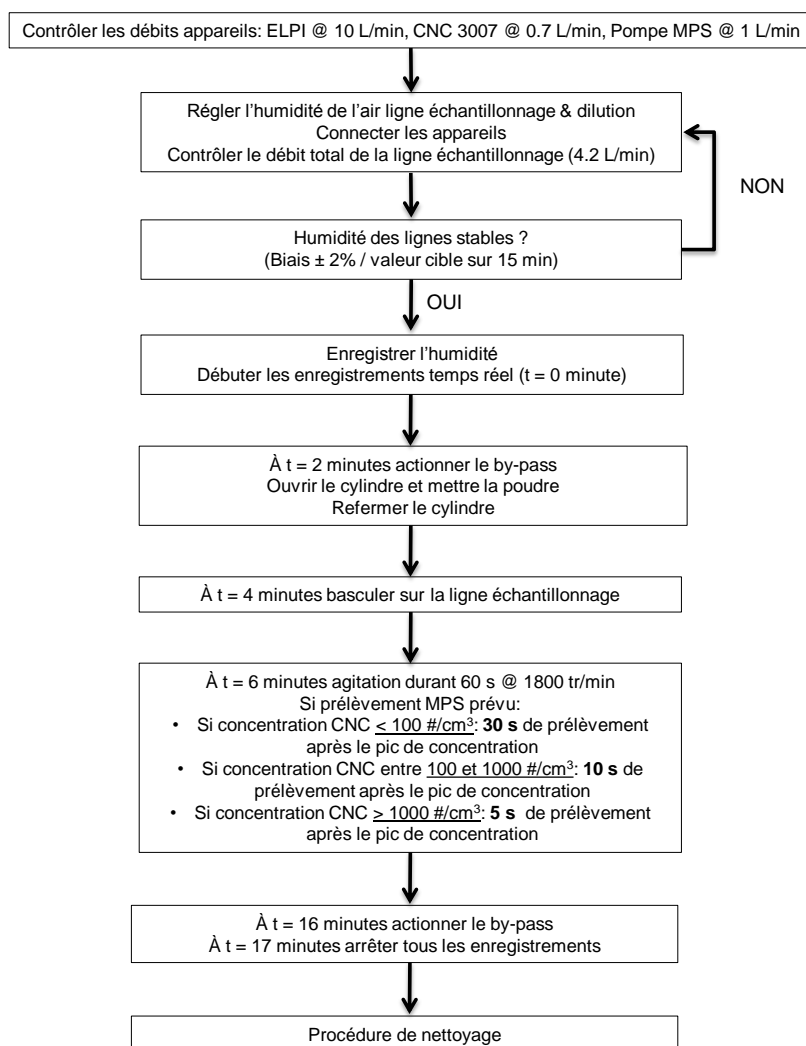


Figure 95 : Séquence d'essai avec la ligne d'échantillonnage B du banc VS.

5.2.2. La méthode de dustiness small rotating drum (SRD)

Afin de mettre en évidence l'effet de la méthode sur les caractéristiques des aérosols de poudres, nous avons choisi de comparer les données expérimentales de poudres non conditionnées sur le banc VS issues de ce travail de thèse, avec les données obtenues sur le banc SRD générées au cours de notre stage de master intégrant le projet de recherche prénormative CEN DUSTINANO.

En effet, à l'heure de l'écriture de ce manuscrit, l'ensemble des expériences programmées sur le banc SRD pour la comparaison avec le VS et l'étude de l'effet de l'humidité notamment, ne sont pas terminées. Cependant, les données issues de notre stage permettent une comparaison des deux méthodes sur cinq poudres communes : TiO₂ A, C, E, SiO₂ 244FP et SiO₂ 4850MR. Elles proviennent par ailleurs du même lot et ont été échantillonnées dans les deux projets avec le protocole présenté dans le chapitre 3.

La figure 96 est le schéma du banc d'essai SRD utilisé dans le cadre du travail de master réalisé à l'INRS.

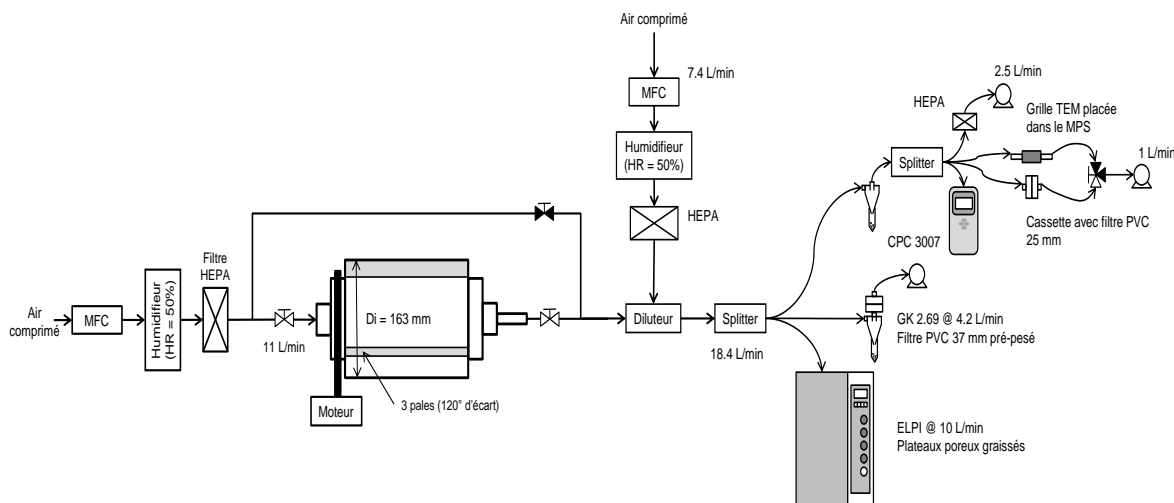


Figure 96 : Schéma du banc d'essai SRD utilisé à l'INRS dans le cadre du stage de master.

Dans la méthode SRD, la partie « génération » de l'aérosol est composée d'un cylindre en acier inoxydable positionné à l'horizontal sur un socle dédié. Son diamètre interne est de 16.3 cm et sa longueur 23 cm. Deux cônes referment le cylindre. Le volume total du tambour est de 5.7 L. La génération de l'aérosol consiste à déposer une masse de poudre (entre 2 g et 6 g) le long de la pale inférieure, puis, de mettre en rotation le tambour à 11 rpm après fermeture avec les cônes. La poudre est entraînée et chute de multiple fois. Le débit d'air entrant dans le système est de 11 L/min, générant un taux de renouvellement du volume de 2 min⁻¹. L'aérosol est ainsi transporté vers la ligne d'échantillonnage.

L'aérosol est prélevé avec une seule ligne d'échantillonnage :

- le cyclone GK 2.69 pour déterminer l'indice de pulvérulence en masse en fraction alvéolaire.
- un prélèvement sur des grilles TEM avec le MPS pour les observations en microscopie électronique.
- de la métrologie en temps réel avec les mêmes instruments que ceux décrits précédemment avec le banc VS (CNC 3007 pour déterminer l'indice de pulvérulence en nombre en fraction alvéolaire et l'ELPI pour les distributions granulométriques).

La séquence d'essai reprend celles présentées dans les paragraphes précédents (figures 94 et 95). Le filtre est positionné après lancement des enregistrements instrumentaux et contrôle de la stabilité de l'humidité, le by pass étant alors actionné. La quantité de poudre introduite dans le petit tambour est de 6 g sauf pour les silices (2 g) en raison de leurs très faibles densités bulk. La quantité de 6 g représente en effet plus de 100 cm³ pour ces matériaux, ce qui était beaucoup trop important pour utiliser la méthode. Lorsque le by pass est basculé sur la ligne d'échantillonnage, le petit tambour est mis en rotation à 11 rpm pendant 65 s pour une durée totale d'échantillonnage de 10 minutes. La procédure de nettoyage suit les mêmes principes que pour celle du VS.

Bien que les lignes d'échantillonnage du VS et du SRD semblent très similaires, quelques différences sont à noter :

- l'aérosol est dilué avant d'être échantillonné par les différents appareils au travers d'un diluteur spécifiquement développé pour cette configuration.

- les filtres utilisés sont des PVC contrairement au VS (PTFE). Les PVC ont de bonnes efficacités de collecte [128], mais ils restent davantage sensibles aux effets électrostatiques que les PTFE.
- il n'y a pas d'apport d'air à l'ELPI contrairement à la configuration temps réel du banc VS.

5.2.3. Grille d'essais pour la méthode vortex shaker

Le tableau 43 montre la grille d'essais réalisée dans notre étude pour l'ensemble des expériences de dustiness avec le banc VS (lignes d'échantillonnage A et B). Toutes les poudres ont été utilisées sans conditionnement (NC) à la vitesse de rotation du vortex 1800 rpm dans les deux configurations, et 10 d'entre elles ont fait l'objet d'un conditionnement préalable aux trois humidités relatives 80%, 50% et 20%. La vitesse de 1800 rpm s'appuie sur les recommandations récentes relatives à l'utilisation de la méthode vortex shaker [121]. Le choix des poudres à conditionner fait suite à la caractérisation du caractère hydrophile de ces dernières que nous avons présentée dans le paragraphe 5.1.2 ci-avant. Enfin, nous avons choisi de faire varier la vitesse de rotation pour les poudres les plus hydrophiles TiO₂ E, SiO₂ 244FP et SiO₂ 4850MR afin de mettre en évidence un effet éventuel du couplage humidité/méthode sur les caractéristiques des aérosols. L'ensemble de ces essais ont été réalisés trois fois.

Concernant les expériences réalisées sur le SRD dans le cadre du stage de master, les essais sur les cinq poudres communes (non conditionnées) avaient aussi été réalisés en triplicats.

Tableau 43 : Grille d'essais réalisés pour l'étude des aérosols des poudres choisies avec la méthode de dustiness vortex shaker (les lignes d'échantillonnage A et B).

Poudre	Conditionnement	Vitesse de rotation (rpm)
TiO ₂ A	NC	1800
	80%	1800
	50%	1800
	20%	1800
TiO ₂ B	NC	1800
	80%	1800
	50%	1800
	20%	1800
TiO ₂ C	NC	1800
TiO ₂ D	NC	1800
	80%	1800
	50%	1800
	20%	1800
TiO ₂ E	NC	1800
	80%	1800/1400/100
	50%	1800/1400/100
	20%	1800/1400/100

Tableau 43 (suite)

Poudre	Conditionnement	Vitesse de rotation (rpm)
SiO ₂ A1	NC	1800
	80%	1800
	50%	1800
	20%	1800
SiO ₂ A2	NC	1800
	80%	1800
	50%	1800
	20%	1800
SiO ₂ B	NC	1800
SiO ₂ C	NC	1800
	80%	1800
	50%	1800
	20%	1800
SiO ₂ D	NC	1800
SiO ₂ E	NC	1800
	80%	1800
	50%	1800
	20%	1800
SiO ₂ 244FP	NC	1800
	80%	1800/1400/1000
	50%	1800/1400/1000
	20%	1800/1400/1000
SiO ₂ 4850MR	NC	1800
	80%	1800/1400/1000
	50%	1800/1400/1000
	20%	1800/1400/1000
ZnO	NC	1800
CuO	NC	1800
Ag	NC	1800

5.2.4. Analyse des données

Nous explicitons ici les éléments relatifs à l'analyse des données et notamment les différents indices de pulvérulence suivant les trois métriques (masse, surface et nombre). De plus, nous décrivons également le processus pour l'analyse des données de granulométrie. Enfin, nous formulons brièvement la méthode d'observations en microscopie électronique sur les aérosols émis.

Comme pour tous bancs d'essai mettant en œuvre des aérosols, la problématique du dépôt des particules émises entre la zone de génération et le point de mesure est à considérer. En effet, les particules, principalement de par leur taille, leur densité et leur forme sont soumises à différents processus qui vont contribuer à ce qu'elles se déposent sur les parois des tubes dans lesquels elles sont transportées. Ces processus sont principalement la sédimentation, la diffusion brownienne et turbulente, l'inertie. La détermination des efficacités de transport des particules au sein des lignes d'échantillonnage et l'impact éventuel sur les résultats peuvent être généralement abordés de deux manières : expérimentale ou semi-empirique. Nous concernant, nous avons choisi d'étudier ce point au travers de la mise en œuvre de modèles semi-empiriques. L'évaluation expérimentale aurait été plus adéquate, mais celle-ci n'a pu être réalisée en raison de la difficulté de mise en œuvre, du temps imparti, et de l'indisponibilité des équipements nécessaires à la réalisation de ces expériences chronophages.

Cette évaluation explicitée en annexe G, nous indique que l'impact reste faible sur les indices en nombre, en masse et surface. De fait nous n'avons pas effectué de corrections sur les indices étant donné que, par ailleurs, la correction est dépendante de la granulométrie des aérosols et que, par ailleurs, l'évaluation faite repose sur des modèles semi-empiriques, certes reconnus, mais dont le degré de fiabilité sur les configurations rencontrées et les types d'aérosols n'est pas connu.

5.2.4.1. Indice de pulvérulence en masse

La détermination de l'indice de pulvérulence en masse DI_M en fraction alvéolaire repose sur la pesée des filtres PTFE (ou PVC) avant et après le prélèvement de l'aérosol, ces pesées étant corrigées de la variation de masse de trois membranes témoinsⁱⁱ. La variation de masse des filtres permet de déterminer la masse collectée de particules m_f (mg) et il est alors possible de calculer l'indice de pulvérulence en masse en fraction alvéolaire connaissant la masse initiale de poudre utilisée m_0 (kg) (équation 53) :

$$DI_M(mg/kg) = \frac{m_f}{m_0} \quad (53)$$

Les limites basses des indices DI_M (LOD DI_M) sont déterminées à partir de l'équation 54 :

$$LOD DI_M(mg/kg) = \frac{\Delta m_B}{m_0} \quad (54)$$

Où Δm_B représente la variation de masse moyenne des filtres utilisés sur des essais « blancs » pour une condition d'humidité de l'air donnée (expériences sur air propre, voir le paragraphe 5.2.1.2 de ce chapitre), et m_0 (kg), la masse moyenne de trois échantillons d'une poudre donnée pour une condition d'essai.

5.2.4.2. Indice de pulvérulence en surface

Jusqu'à présent, les méthodes de dustiness décrites dans les normes européennes proposent des indices relatifs à la métrique masse [mg/kg] et récemment en nombre, alors que la surface est de plus en plus reconnue comme un déterminant approprié pour évaluer la toxicité pulmonaire des nanomatériaux insolubles ou peu solubles comme nous l'avons évoqué dans le premier chapitre de ce manuscrit (paragraphe 1.3.1).

Dans ce contexte, nous avons proposé un nouvel indice de pulvérulence basé sur la métrique surface [m^2/kg] défini par l'équation 55 :

$$DI_S(m^2/kg) = DI_M \times A_{EX} \times 10^{-3} \quad (55)$$

Avec A_{EX} la surface spécifique externe de la poudre (m^2/g).

Cet indice inclut celui basé sur la métrique masse et repose sur l'hypothèse d'équivalence entre la surface spécifique externe d'une poudre et celle des particules de son aérosol, ce qui a été démontré expérimentalement sur différentes nanopoudres au cours d'un récent travail [256-257].

Nous avons mis en œuvre cet indice sur l'intégralité des poudres non conditionnées étudiées dans notre travail de thèse avec la méthode VS en utilisant les valeurs des indices

ⁱⁱ Les filtres témoins sont mis dans des cassettes comme ceux utilisés pour le prélèvement mais ils ne sont pas utilisés. Ils permettent d'attester de la variation éventuelle de la masse du filtre lui-même qui pourrait être imputable à l'humidité, les effets électrostatiques etc...

en masse et les surfaces spécifiques externes obtenues à l'IJL (présentées dans le chapitre 4).

5.2.4.3. Indice de pulvérulence en nombre

L'indice de pulvérulence en nombre DI_N en fraction alvéolaire reprend celui présenté dans le chapitre 2 selon l'équation 56 :

$$DI_N(\#/mg) = \frac{1}{m_0} \sum_0^t C_{CNC} \cdot Q_{\text{Système}} \cdot \Delta t_{CNC} \quad (56)$$

Avec C_{CNC} , la concentration en nombre ($\#/cm^3$), $Q_{\text{Système}}$, le débit du système (cm^3/s), Δt_{CNC} (s) le pas de temps de l'appareil (pris à 1 s pour le CNC) et m_0 la masse en mg initialement introduite dans le cylindre. Cet indice ne tient compte que du phénomène d'agitation ou de rotation du système, ainsi :

- $t = 60$ s pour le VS.
- $t = 65$ s pour le SRD.

La limite basse des indices en nombre est de 0 $\#/mg$ correspondant au minimum de concentration mesurable par le CNC, quelle que soit la poudre utilisée.

Par ailleurs, les concentrations mesurées permettent de caractériser la cinétique d'émission des aérosols.

5.2.4.4. Distribution granulométrique

Les distributions en nombre de particules des aérosols obtenues avec l'ELPI dans ce travail sont issues d'une distribution initiale en courant en fonction des différents diamètres de coupure des étages de l'impacteur comme nous l'avons vu précédemment. La durée utilisée pour l'intégration des courants correspond à la durée de l'agitation du vortex (de 0 à 60 s) ou de rotation du SRD (de 0 à 65 s). Pour une hypothèse de densité de particules prise égale à 1 g/cm^3 , si $N(d_{ae})$ est le nombre de particules dans l'intervalle $d_{ae} + dd_{ae}$, alors la distribution en nombre est définie par l'équation 57 qui est la dérivée de la fonction de répartition $N(d_{ae})$ (équation 58):

$$N(d_{ae}) = \int_{d_{ae}}^{d_{ae}+dd_{ae}} \frac{dN}{d \ln d_{ae}} dd_{ae} \quad (57)$$

$$dN = N(d_{ae}) d \ln d_{ae} \quad (58)$$

Les particules ayant des tailles s'étendant sur plusieurs ordres de grandeur en général, on représente le plus souvent les histogrammes des distributions sur une échelle logarithmique comme nous l'avons déjà fait pour les distributions en nombre des particules constituantes des poudres (voir chapitre 4), d'où l'utilisation du logarithme naturel. Pour comparer les distributions en nombre des aérosols, nous avons normalisé chacune d'entre elles par rapport au nombre total de particules impactées N (équation 59) :

$$\frac{dN}{N d \ln d_{ae}} = N(d_{ae}) (-) \quad (59)$$

Les données de l'ELPI pour le tracé de ces distributions ont été analysées selon le processus décrit par la figure 97.

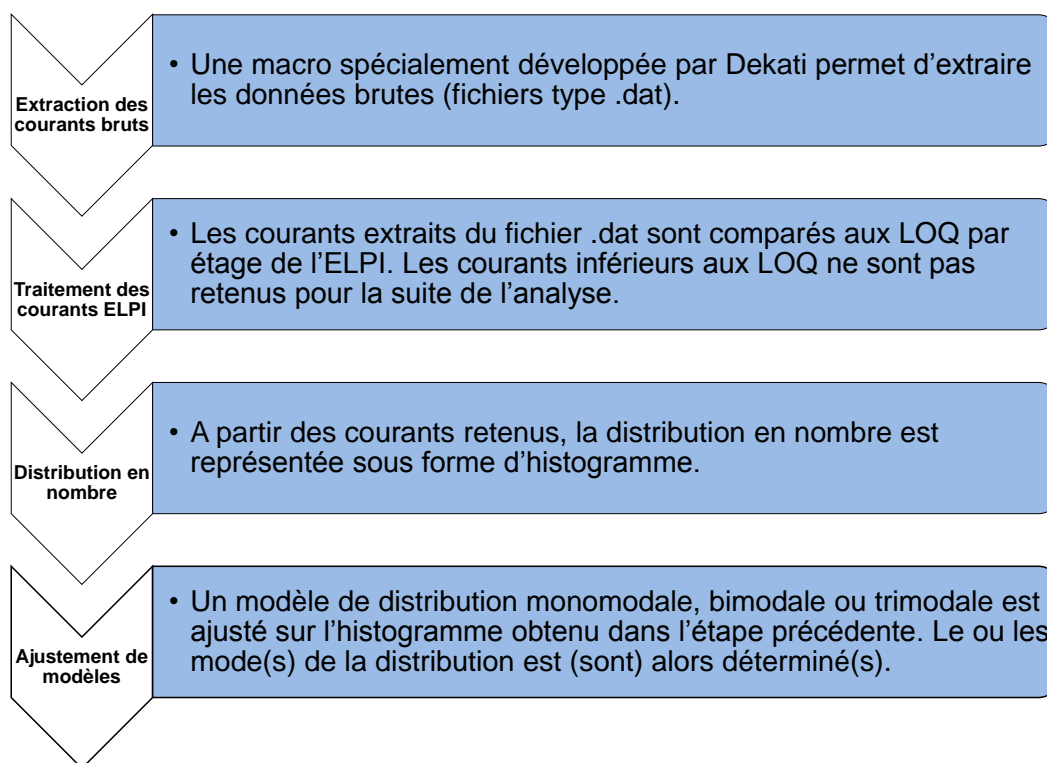


Figure 97 : Processus d'analyse des données de l'ELPI (valable pour l'ELPI +).

L'ajustement avec une loi log-normale (équation 60) permet d'extraire des paramètres caractéristiques décrivant les distributions granulométriques en nombre des aérosols comme le mode (μ m), le diamètre médian (μ m), l'étendue (GSD) qui intègrent l'interprétation des résultats. Pour notre étude, nous avons déterminé de mode moyen des distributions (3 essais) à partir des ajustements réalisés.

$$dN = \frac{N}{\sqrt{2\pi} \ln GSD} \exp \left[\frac{-(\ln d_{ae} - \ln d_{50})^2}{2(\ln GSD)^2} \right] d \ln d_{ae} \quad (60)$$

5.2.4.5. Observations en microscopie électronique (TEM) des aérosols prélevés

Les prélèvements MPS pour les aérosols de poudres non conditionnées ont été analysés avec le microscope électronique en transmission TEM CM 200 (Philips) (voir le chapitre 4 pour la description des caractéristiques des mesures identiques à celles utilisées pour les poudres). Nous avons réalisé la distribution en taille des agrégats des particules des aérosols lorsque nous arrivions à mesurer plus de 100 diamètres équivalents de surface projetée avec le logiciel ImageJ (version 1.8.3). Les distributions ne sont cependant pas directement comparables à celles obtenues avec les ELPI car les diamètres utilisés (diamètre aérodynamique pour l'ELPI/ diamètre géométrique pour la microscopie) sont différents et entraîneraient de fausses interprétations des résultats. Cependant, nous montrerons comment la comparaison des données microscopie/ELPI peut compléter la caractérisation de la distribution granulométrique des aérosols notamment au travers de la

morphologie des agrégats (description factuelle de leurs formes) et d'un exemple de distribution en taille des agrégats.

5.3 Résultats de la caractérisation des aérosols de poudres

5.3.1. Indices de pulvérulence des poudres non conditionnées avec la méthode vortex shaker

La figure 98 représente le classement des poudres par ordre croissant en termes d'indices de pulvérulence en masse en fraction alvéolaire (méthode VS) avec les limites basses des indices indiquées pour chacune.

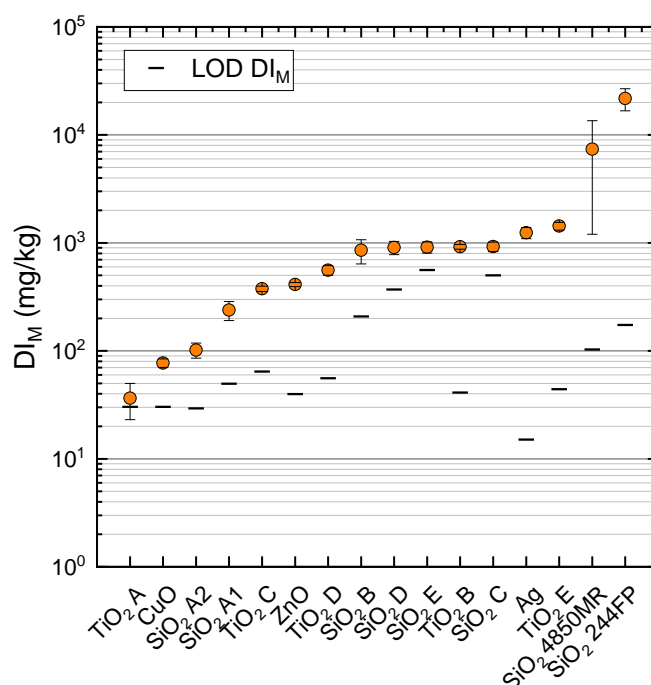


Figure 98 : Indices de pulvérulence en masse en fraction alvéolaire des poudres non conditionnées obtenus avec le banc VS (humidité relative de l'air 50%). Les barres d'erreurs représentent un écart-type (n = 3).

Les indices couvrent 2.8 ordres de grandeur avec le TiO₂ A affiché comme étant la poudre la moins pulvérulente (36 mg/kg) et la SiO₂ 244FP établie comme celle la plus émissive (21750 mg/kg). On remarque que les poudres SiO₂ B, C, D, E et TiO₂ B sont difficilement distinguables en termes de pulvérulence sur la base de leurs indices.

De plus, nous pouvons souligner que les valeurs des indices en masse sont supérieures aux limites basses, excepté pour le TiO₂ A. Ce résultat confirme que le choix des filtres PTFE est pertinent puisque la masse de poudre n'étant pas un paramètre ajustable avec la méthode vortex shaker telle que nous l'avons utilisée, les limites basses des indices en masse ne pouvaient être réduites qu'en jouant sur la diminution de la variation de masse des média de collecte (filtres peu sensibles aux conditions environnementales). On note enfin, une bonne répétabilité des expériences sur la base des écarts-types indiqués sauf pour la SiO₂ 4850MR pour laquelle, les incertitudes de mesures sont plus grandes. Ceci s'explique

en partie par la difficulté de manipulation des filtres prélevés chargés en particules (figure 99), ce qui occasionne des pertes de matière entre les différentes opérations de déconditionnement des cassettes et de pesées des filtres.

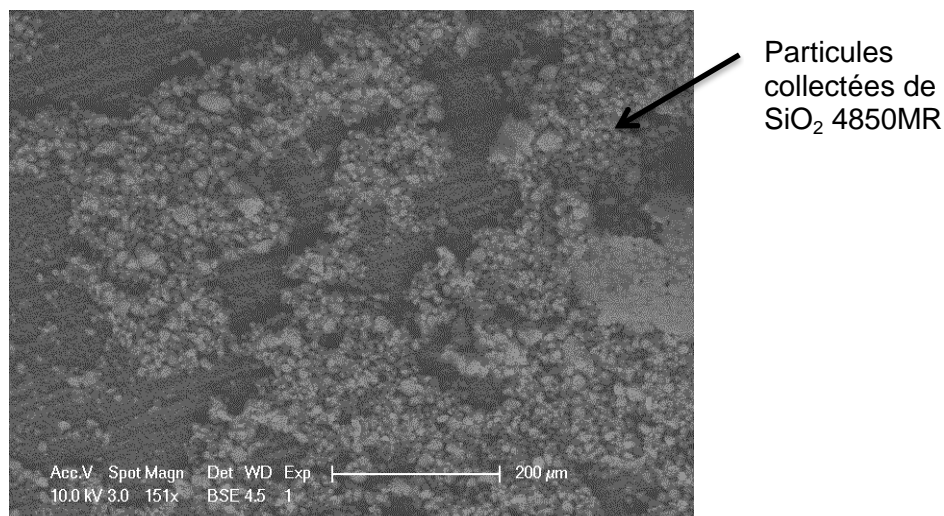


Figure 99 : Microphotographie SEM de la face collectrice d'un filtre PTFE chargé en particules de SiO₂ 4850MR. Image réalisée à l'IJL (CC-MEM, SEM XL30 FEG Philips, en mode de détection électrons rétro-diffusés).

La figure 100 représente le classement des poudres par ordre croissant en termes d'indices de pulvérulence en nombre en fraction alvéolaire (méthode VS). Nous y avons reporté également les indices en masse et les indices en surface.

Les indices en nombre couvrent 3.5 ordres de grandeur, et les indices en surface 4.2 ordres de grandeur. On observe une bonne répétabilité générale de la méthode pour les lignes de prélèvement A et B. En effet, les coefficients de variation (CV) obtenus sur les indices en nombre et en masse, toutes métriques confondues, sont inférieurs à 20%. Les silices sont les matériaux les plus pulvérulents si l'on se base sur la métrique nombre. Il est intéressant de noter également que le TiO₂ A est la poudre la moins pulvérulente toutes métriques confondues.

Un élément intéressant à souligner avec les différentes métriques d'indices est la modification du classement relatif de la pulvérulence des poudres. Afin de mieux mettre en évidence cette modification, nous confrontons les indices de pulvérulence en nombre et en masse (figure 101) et les indices en masse et en surface (figure 102) sur des représentations en histogrammes. A titre d'exemple, la silice SiO₂ D perd 6 positions en passant de la métrique nombre à la métrique masse quand le TiO₂ B en gagne 7 en passant de la métrique masse à la métrique nombre (figure 101). Le groupe des silices n'est par ailleurs plus le groupe le plus pulvérulent avec la métrique masse. On note de nouveau avec ces représentations que l'indice en surface est celui qui permet une meilleure distinction des poudres entre elles en termes de pulvérulence. A titre d'exemple, les SiO₂ B et D ont des indices de pulvérulence en masse très proches. En modifiant la métrique masse pour la métrique surface, la SiO₂ B devient clairement moins pulvérulente que la SiO₂ D. Ces résultats appuient la pertinence de la proposition d'un indice en surface pour le classement des poudres en fonction de leur pulvérulence. Soulignons également que ceci est vrai lorsque l'on compare l'indice en nombre avec l'indice en surface.

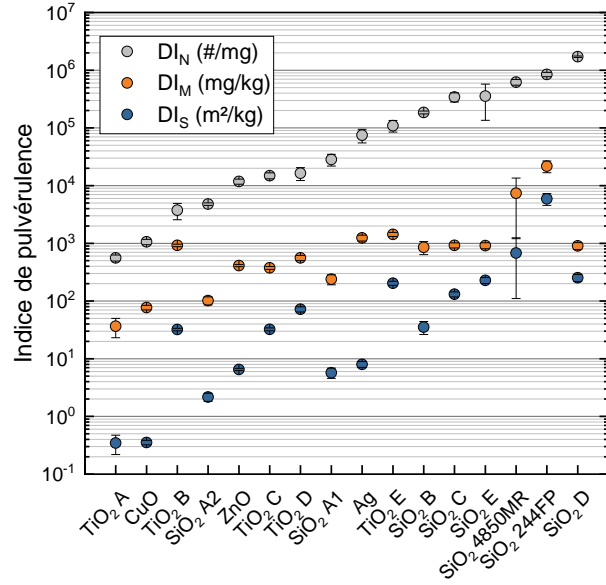


Figure 100 : Indices de pulvéulence en nombre, en masse et en surface en fraction alvéolaire des poudres non conditionnées obtenus avec le banc VS (humidité relative de l'air 50%). Les barres d'erreurs représentent un écart-type (n = 3).

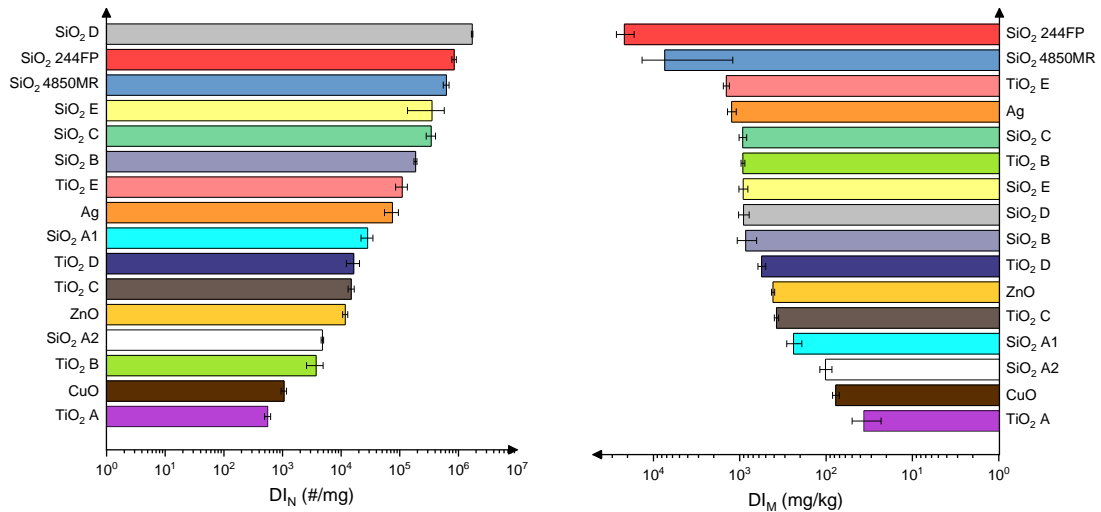


Figure 101 : Classement des poudres en fonction de leur indices de pulvéulence selon les métriques nombre et masse (méthode VS, poudres non conditionnées, humidité relative de l'air 50%). Les barres d'erreurs représentent un écart-type (n=3).

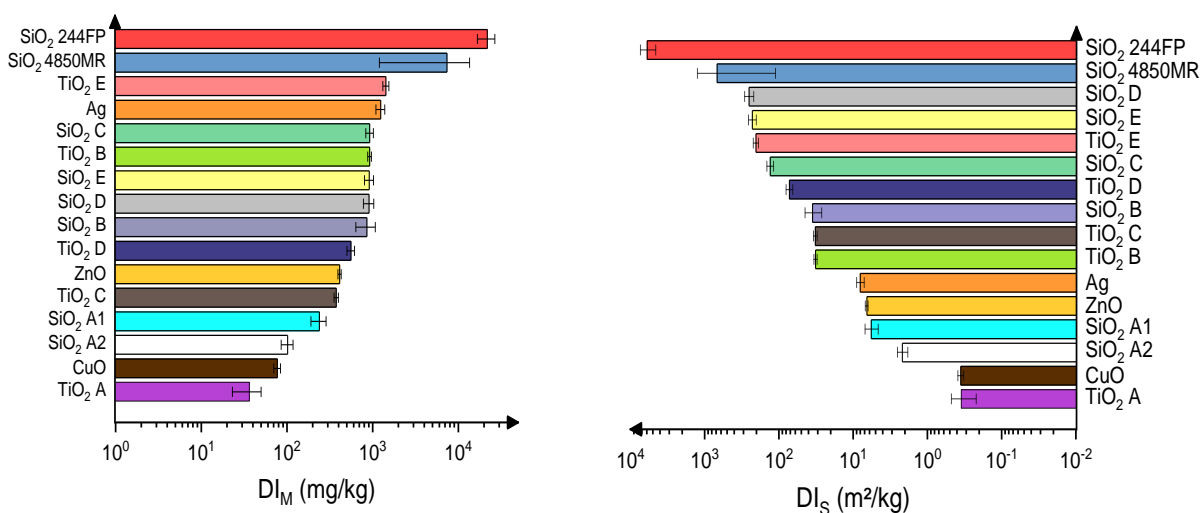


Figure 102 : Classement des poudres en fonction de leur indices de pulvérulence selon les métriques masse et surface (méthode VS, poudres non conditionnées, humidité relative de l'air 50%). Les barres d'erreurs indiquent un écart-type (n = 3).

5.3.2. Cinétiques d'émission des aérosols avec la méthode vortex shaker

La figure 103 représente un exemple de cinétique moyenne d'émission d'un aérosol de TiO₂ D non conditionné au cours d'une expérience de dustiness avec le banc VS. La phase de chargement de la poudre introduit un air de laboratoire de concentration moyenne 800 #/cm^{3j}, qui est vidangé très rapidement (< 2 s) lors de l'ouverture du by pass avant le lancement de l'agitation vortex. Lors du versement de la poudre, un aérosol se crée à ce niveau, et les deux minutes d'attente avant l'agitation du vortex ne sont pas toujours suffisantes selon les matériaux pour permettre aux particules de sédimenter. Ainsi, pour l'ensemble des aérosols étudiés, nous avons caractérisé les cinétiques d'émission selon la présence de quatre phases :

- **pic de concentration** avant l'agitation supérieur à 800 #/cm³, attestant d'une mise en suspension suivie d'une vidange de l'échantillon de poudre aérosolisée au cours du versement avec l'air du laboratoire. Nous avons montré lors d'expériences préliminaires que le ralentissement de la vitesse d'air en entrée du tube avec un fritté emboîté perturbait le signal des instruments et ne résolvait pas ce problème. Ce pic de concentration n'est cependant pas intégré dans la détermination des indices de pulvérulence en nombre et en masse.
- **mise en suspension** lors de l'agitation du vortex. Il s'agit de l'intervalle de temps entre t = 0 s et le temps pour lequel une chute ou une stabilisation de la concentration en particules s'observe.
- **stabilisation** de la concentration en particules après la mise en suspension. La stabilisation désigne ici la variation de la concentration en particules de ± 20 #/cm³ jusqu'à l'arrêt de l'agitation du vortex. Cette valeur a été choisie sur la base de nos analyses avec l'outil statistique.

^j Nous avons mesuré la concentration en particules dans l'air ambiant au plus près de la sorbonne lors des expérimentations. En moyenne, la concentration en particules est de 800 #/cm³.

- relargage de particules.** Bien que cela ne soit pas le cas pour l'aérosol de TiO_2 D présenté sur la figure 103, plusieurs expériences ont montré que suite à l'arrêt de l'agitation, et malgré la vidange, on observait toujours une concentration en particules dans la ligne d'échantillonnage supérieure à la valeur initiale en air propre pour les poudres de silices SiO_2 C, D, E, 244FP et 4850MR (voir ci-après). Nous avons montré que ce relargage provenait principalement du réservoir du cyclone GK2.69 directement au contact de l'air de la ligne d'échantillonnage (lorsque le réservoir est saturé, les particules à la surface du réservoir sont entraînées par l'air). Nous montrons plus loin comment nous avons envisagé de limiter ce problème dans les perspectives d'évolution du banc d'essai, car ce dernier peut potentiellement être source d'erreur dans la détermination des indices de pulvérulence en masse notamment.

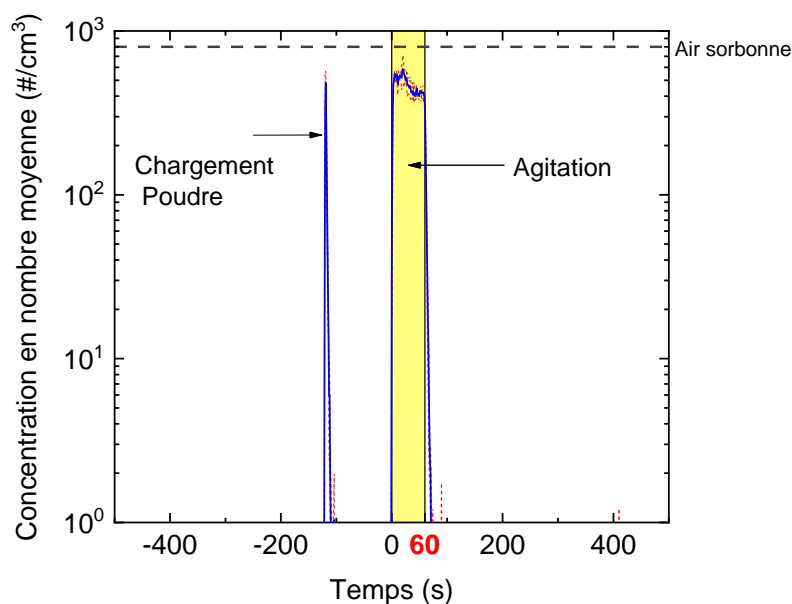


Figure 103 : Cinétique moyenne d'émission d'un aérosol de TiO_2 D non conditionné au cours d'une expérience de dustiness avec le banc VS (humidité relative de l'air 50%). La courbe en pointillés rouges indique l'écart-type ($n = 3$).

Les figures 104 à 106 montrent les profils de concentrations des aérosols obtenus sur des poudres non conditionnées avec la méthode vortex shaker.

Nous distinguons deux profils cinétiques :

- les poudres se stabilisant en concentration au cours de la phase d'agitation.
- les poudres pour lesquelles on observe une décroissance de la concentration durant l'agitation.

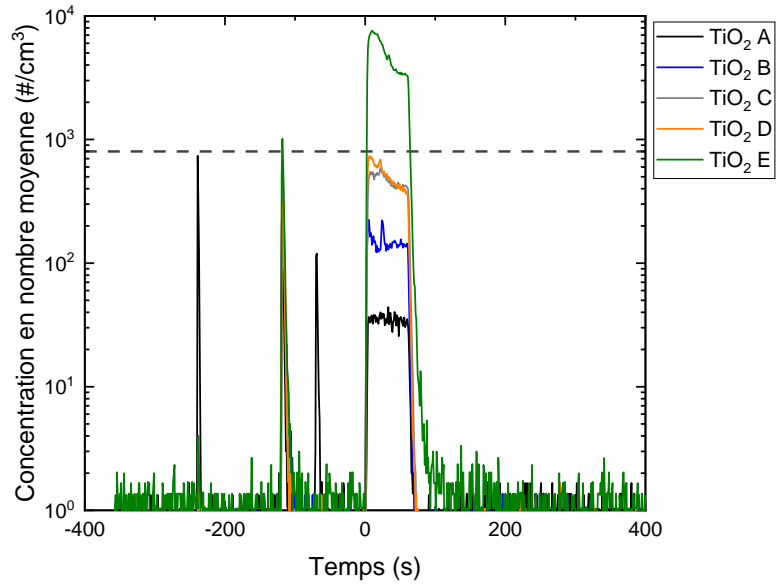


Figure 104 : Cinétiques moyennes d'émissions des aérosols de TiO_2 avec le banc VS (poudres non conditionnées/humidité relative de l'air 50%).

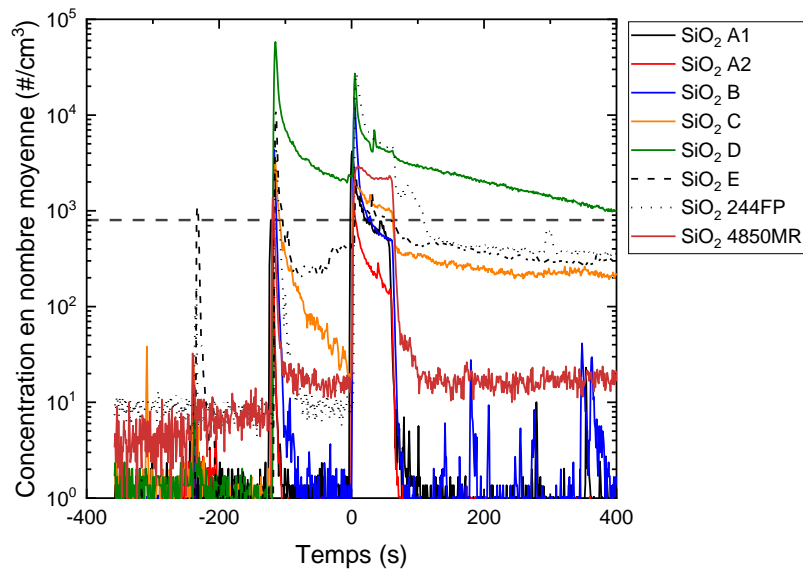


Figure 105 : Cinétiques moyennes d'émissions des aérosols de SiO_2 avec le banc VS (poudres non conditionnées/humidité relative de l'air 50%).

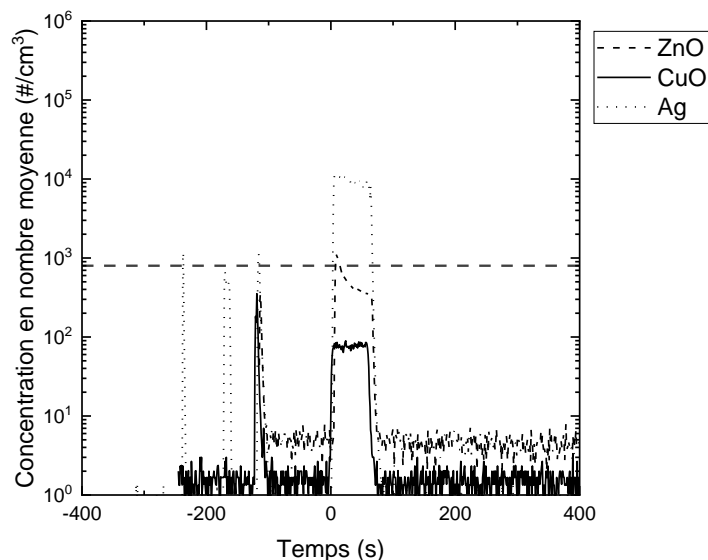


Figure 106 : Cinétiques moyennes d'émissions des aérosols de ZnO, CuO et Ag avec le banc VS (poudres non conditionnées/humidité relative de l'air 50%).

Les silices sont plutôt caractérisées par des profils où il n'y a pas de stabilisation de la concentration au cours de l'agitation (exceptée la SiO₂ 4850MR) tandis que les autres groupes possèdent les deux profils. Les TiO₂ C, D et E et le ZnO ne se stabilisent pas en concentration durant la période d'agitation tandis que le CuO, l'argent Ag et les TiO₂ A et B se stabilisent. Une caractéristique commune à tous les aérosols est la durée de mise en suspension inférieure à 5 s et qui se révèle ici typique de la méthode vortex shaker. Par ailleurs, on note que pour les silices SiO₂ B, C, D, E 244FP et 4850MR, le relargage des particules est systématique après l'agitation, attestant d'ores et déjà de la grande pulvérulence de ces matériaux. On constate aussi que pour ces poudres, le protocole d'attente de 2 minutes entre l'ouverture du by-pass et le démarrage de l'agitation est inadapté car la vidange de la ligne d'échantillonnage n'est pas terminée. On peut supposer qu'au vu de la plus faible augmentation de la concentration au démarrage de l'agitation, (un à deux ordres de grandeur) comparée aux cinétiques des autres matériaux (plus de deux ordres de grandeur systématiquement), les échantillons de ces silices sont presque totalement mis en suspension par le flux d'air lors de l'ouverture du by pass.

Soulignons également que les cinétiques d'émissions ne permettent pas de bien distinguer les poudres entre elles. Notamment, pour les TiO₂ C et D, les silices SiO₂ A1, A2 et B, ou encore les silices SiO₂ D et 244FP, les cinétiques d'émission ont le même profil et des niveaux de concentrations proches. La cinétique d'émission reste un support pour la détermination de l'indice de pulvérulence en nombre et le monitoring de l'essai pour le prélèvement des particules sur le MPS, mais elle ne peut être utilisée telle que décrite ici pour évaluer la pulvérulence des poudres. Les indices sont davantage adaptés pour ce faire.

Nous avons précédemment évoqué la problématique du relargage des particules après l'agitation du vortex qui est survenue en particulier pour les silices. Le prélèvement sur le filtre PTFE continue après l'agitation jusqu'à t = 10 minutes. Il y a donc potentiellement une surestimation des valeurs des indices en masse pour les silices. Nous avons attribué le problème du relargage à la faible profondeur du réservoir du cyclone GK2.69 (4.9 cm de longueur) qui est saturé suite à l'ouverture du by pass et après l'agitation. Afin de s'assurer que ce relargage et cette mise en suspension n'entachaient pas d'erreur les indices de pulvérulence présentés dans le paragraphe précédent, nous avons modifié la longueur du réservoir du cyclone GK2.69 (augmentation de 2 cm avec un microtube Eppendorf® transparent), et réalisé une série d'expériences de dustiness avec et sans allongement du

cyclone avec les deux lignes d'échantillonnage pour quatre poudres non conditionnées : SiO_2 C, D et E et le CuO^{kk} .

La figure 107 montre la cinétique moyenne d'émission de la SiO_2 D avec et sans allongement du cyclone. Comme nous l'avons supposé, l'ouverture du by-pass entraîne bien une mise en suspension de l'échantillon sous le flux d'air qui remplit presque complètement le réservoir du cyclone. Lorsque le cyclone est allongé, la mise en suspension est limitée et le relargage est considérablement réduit.

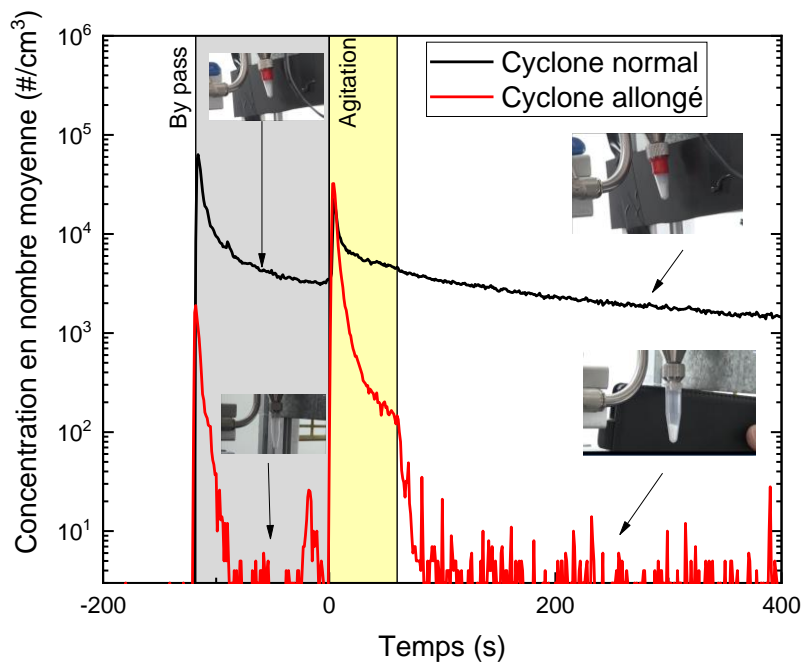


Figure 107 : Cinétiques moyennes d'émissions des aérosols de SiO_2 D avec le banc VS (poudres non conditionnées/humidité relative de l'air 50%).

La figure 108 montre la comparaison entre les indices de pulvérulence en nombre et en masse en fraction alvéolaire obtenus pour les deux lignes d'échantillonnage avec et sans allongement du réservoir du cyclone. On constate que les indices en nombre et en masse ne sont pas affectés par les phénomènes de mise en suspension et de relargage des particules. Ces résultats ont permis de valider les valeurs d'indices précédemment obtenues. Ils montrent de même que parmi les perspectives d'évolution du banc d'essai de la méthode vortex shaker, l'allongement du réservoir du cyclone est à envisager.

^{kk} Afin de mieux visualiser les phénomènes de relargage pour le réservoir en acier inoxydable du cyclone (4.9 cm de longueur), nous l'avons remplacé pour ces essais par un microtube Eppendorf[®] transparent en conservant la longueur initiale.

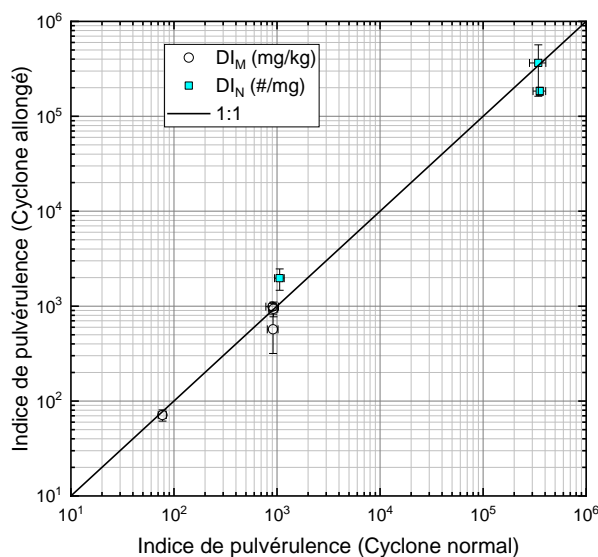


Figure 108 : Comparaison des indices de pulvéulence en nombre et en masse en fraction alvéolaire pour les poudres non conditionnées de SiO_2 C, D, E et CuO obtenus avec la méthode VS pour les lignes d'échantillonnage A et B avec un réservoir du cyclone GK2.69 allongé ou non. Les barres d'erreurs indiquent un écart-type ($n = 3$).

5.3.3. Distributions granulométriques des aérosols avec la méthode vortex shaker et observations en microscopie électronique des aérosols prélevés

Les figures 109 et 110 représentent deux distributions granulométriques en nombre typiques des aérosols de poudres non conditionnées obtenues avec la méthode VS. Le tableau 44 regroupe les modes et les GSD de ces différentes distributions. L'ensemble des distributions granulométriques individuelles des aérosols sont présentées dans l'annexe H. Nous avons observé deux profils de distributions : des aérosols plutôt monodisperses comme celui du TiO_2 E (figure 109), ou bien des aérosols affichant deux modes caractéristiques à l'instar de la SiO_2 E (figure 110). De manière générale, les aérosols affichent au moins un mode compris entre 1 et 2 μm , qui suggère une importante agrégation des particules constituant les poudres (voir ci-après les observations en TEM de prélèvements MPS). Les GSD de ces distributions restent relativement grands avec pour la plupart, des valeurs supérieures à 1.5, témoignant d'une grande polydispersité. Mentionnons également que le processus de traitement des données de l'ELPI, que nous avons choisi basé sur la prise en compte des LOQ des électromètres, entraîne souvent la disparition du signal nécessaire à un tracé complet de l'histogramme. En effet, les courants mesurés sur les étages inférieurs aux LOQ étant considérés comme non fiables, car équivalents au bruit de fond des électromètres, ils ne sont pas retenus pour établir les distributions granulométriques. Si ces courants étaient retenus, cela reviendrait à considérer que des particules se sont effectivement impactées sur ces étages alors que ceci n'est probablement pas le cas.

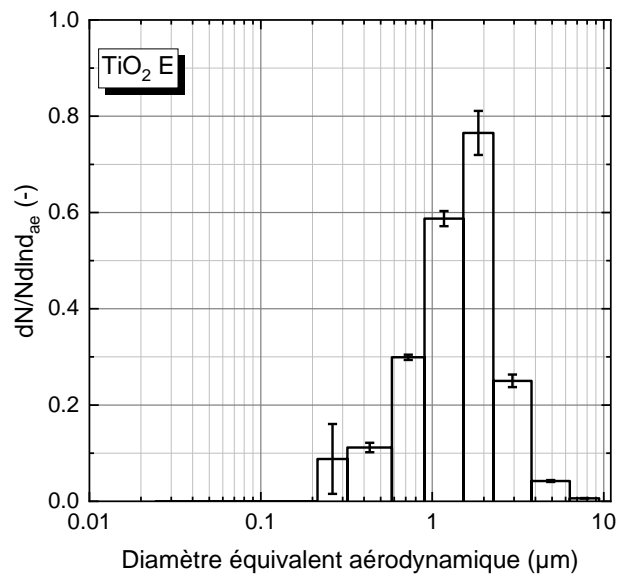


Figure 109 : Distribution granulométrique typique d'un aérosol de TiO₂ E obtenue pour des poudres non conditionnées avec la méthode VS (humidité relative de l'air 50%, instrument ELPI). Les barres d'erreurs indiquent un écart-type sur l'étage (n= 3).

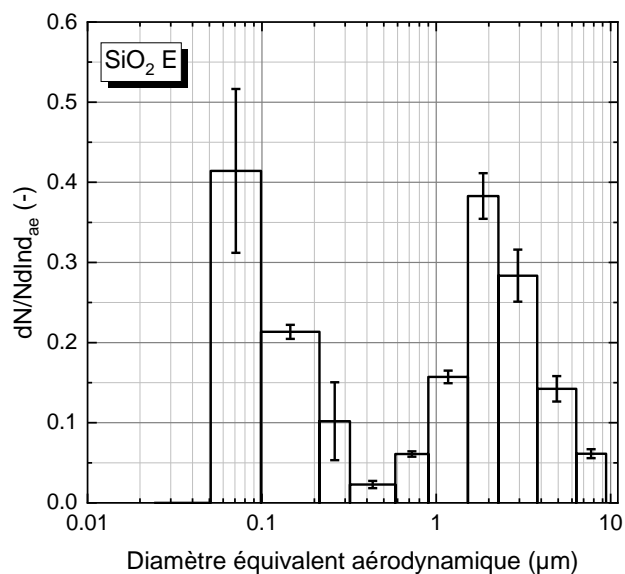


Figure 110 : Distribution granulométrique typique d'un aérosol de SiO₂ E obtenue pour des poudres non conditionnées avec la méthode VS (humidité relative de l'air 50%, instrument ELPI). Les barres d'erreurs indiquent un écart-type sur l'étage (n= 3).

Tableau 44 : Modes moyens des distributions granulométriques des aérosols de poudres non conditionnées obtenus avec la méthode VS (humidité relative de l'air 50%). Les incertitudes correspondent à un écart-type (n = 3).

Poudre	Mode 1 (μm) (proportion de particules dans ce mode %)	GSD 1 (-)	Mode 2 (μm) (proportion de particules dans ce mode %)	GSD 2 (-)
TiO ₂ A	1.66 ± 0.03	1.5	-	-
TiO ₂ B	2.32 ± 0.05	2.3	-	-
TiO ₂ C	1.62 ± 0.01	1.5	-	-
TiO ₂ D	1.59 ± 0.01	1.5	-	-
TiO ₂ E	1.60 ± 0.04	1.4	-	-
SiO ₂ A1	1.36 ± 0.1	2	-	-
SiO ₂ A2	0.55 ± 0.3	3	-	-
SiO ₂ B	0.27 ± 0.5	2.3	-	-
SiO ₂ C	0.1 ± 0.4 (90%)	1.4	3 ± 0.1 (10%)	1.2
SiO ₂ D	0.05 ± 0.4 (60%)	1.2	0.44 ± 0.02 (40%)	3.6
SiO ₂ E	0.068 ± 0.2 (77%)	2	2.1 ± 0.05 (23%)	1.7
SiO ₂ 244FP	0.9 ± 0.1 (86%)	2.6	0.092 ± 0.03 (14%)	1.3
SiO ₂ 4850MR	0.64 ± 0.1	2.4	-	-
ZnO	1.5 ± 0.03	1.5	-	-
CuO	1.98 ± 0.03	1.5	-	-
Ag	1.83 ± 0.0	1.6	-	-

La figure 111 montre la comparaison entre les distributions granulométriques des aérosols du TiO₂ E non conditionné avec l'ELPI et un prélèvement MPS (10 s, 150 agrégats mesurés).

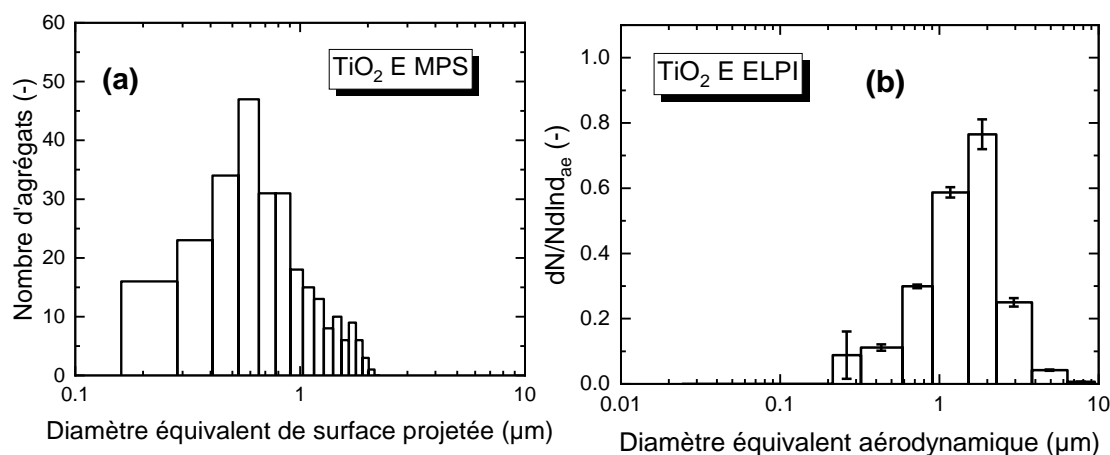


Figure 111 : (a) - Distribution granulométrique des agrégats de l'aérosol du TiO₂ E non conditionné avec la méthode VS (humidité relative de l'air 50%) suite au prélèvement MPS (b) - Distribution granulométrique des particules de l'aérosol du TiO₂ E non conditionné avec la méthode VS (humidité relative de l'air 50%) obtenue avec l'ELPI.

La répartition des tailles des agrégats est très différente selon la méthode utilisée (MPS ou ELPI). Avec le MPS, l'observation en TEM a montré une plus grande étendue de la taille des agrégats allant de 150 nm à près de 2 μm , avec une majorité de particules de tailles proches de 800 nm. Avec l'ELPI, la plupart des agrégats sont situés autour d'une taille

d'environ 1.5 μm . Cette taille a été effectivement mesurée en TEM mais ne constitue pas la majorité de la population. Nous rappelons toutefois que le système MPS basé sur un principe de filtration a une efficacité de collecte qui dépend de la taille des particules [134]. Cette comparaison ELPI/MPS reste délicate car le diamètre équivalent aérodynamique ne peut s'assimiler à celui de surface projetée. De plus, les courants de l'ELPI correspondant aux étages associés aux diamètres de coupure compris entre 24 nm et 200 nm étant inférieurs aux LOQ, la distribution granulométrique avec l'ELPI est coupée au niveau de ces étages. Cependant, si l'on suppose que la densité des particules du TiO_2 E en phase aérosol (densité effective) est équivalente à la densité du matériau (3.92 g/cm^3) alors, il est possible de recalculer un diamètre équivalent aérodynamique à partir de celui du mode de la distribution en TEM (approche présentée par Bau [126]). Dans notre cas de figure ici, le diamètre équivalent aérodynamique du mode de la distribution en TEM est de 1.50 μm , ce qui est concordant avec celui mesuré avec l'ELPI (1.60 μm). Le couplage des mesures ELPI et des observations des prélèvements MPS permet donc d'avoir une information plus complète sur la granulométrie de l'aérosol, d'où l'importance de réaliser des prélèvements avec ce dispositif même pour une caractérisation qualitative de l'aérosol.

Les figures 112 et 113 montrent des exemples d'images TEM typiques des agrégats des aérosols collectés avec le système MPS.

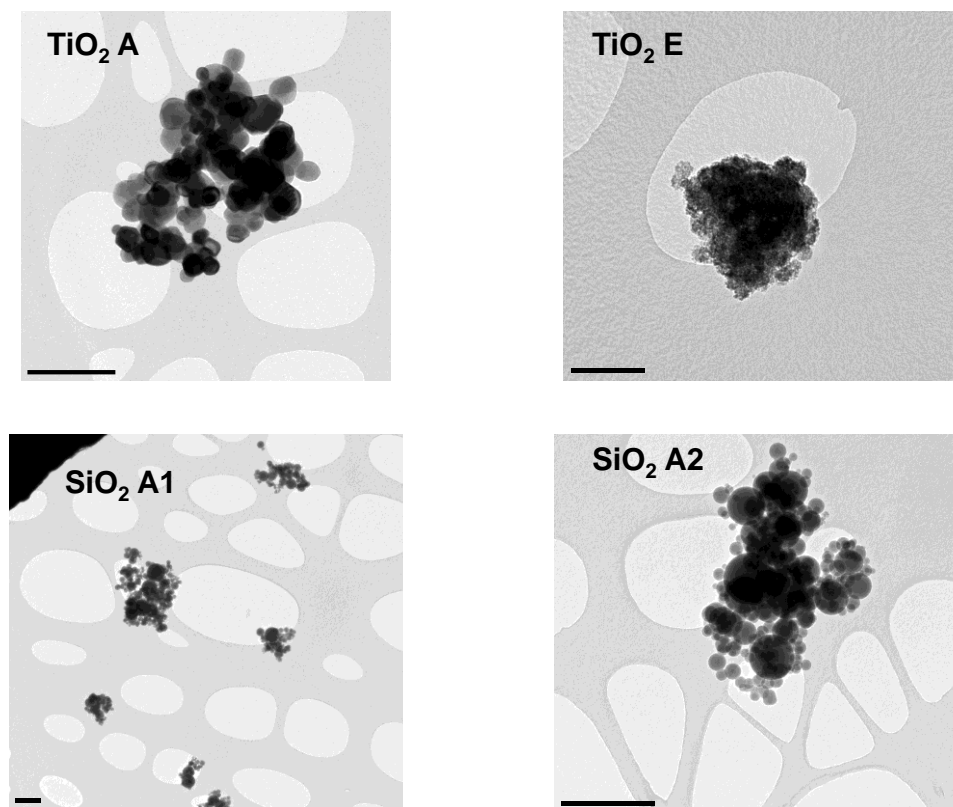


Figure 112 : Images TEM des prélèvements MPS réalisés sur les aérosols de poudres de TiO_2 A, E, SiO_2 A1 et A2 non conditionnées avec la méthode VS (humidité de l'air 50%).

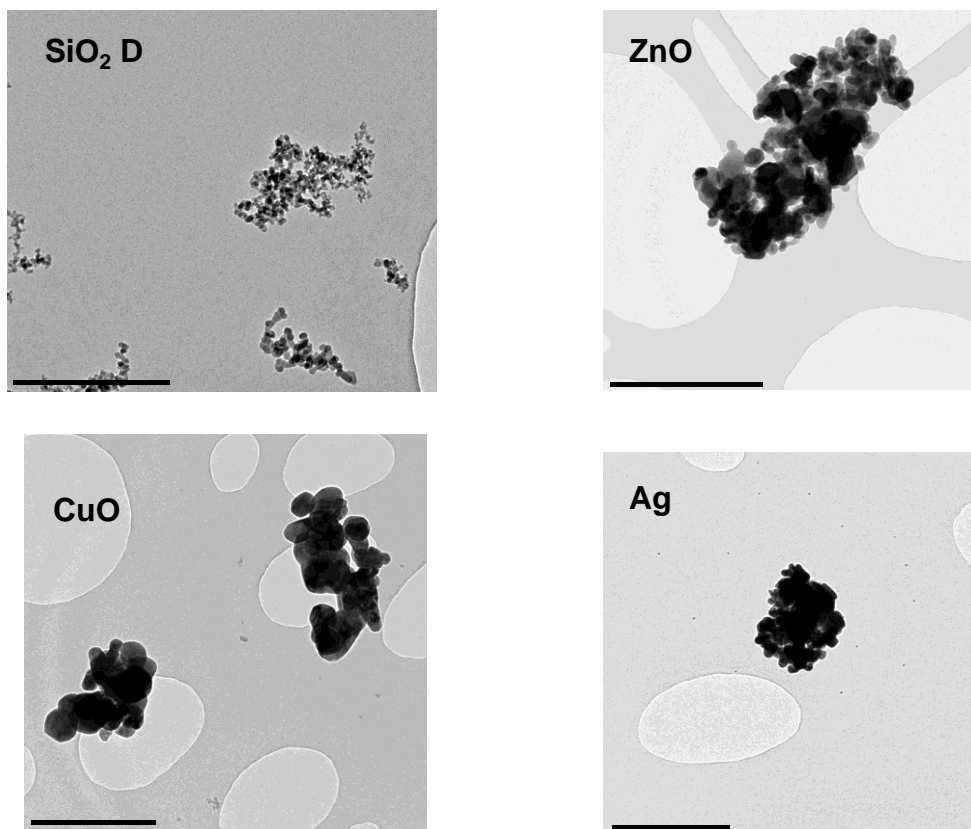


Figure 113 : Images TEM des prélèvements MPS réalisés sur les aérosols de poudres de SiO₂ D, ZnO, CuO et Ag non conditionnées avec la méthode VS (humidité de l'air 50%).

D'après les images TEM, nous constatons qu'il y a deux types de « degré d'agglomération » :

- des aérosols composés de peu de particules constituant dans les agrégats, typiquement moins de 100 particules constituant, tels que le TiO₂ A ou le CuO.
- des aérosols composés d'agrégats de milliers de particules constituant tels que le TiO₂ E ou la SiO₂ D. Il est intéressant de noter que les particules constituant des poudres forment des agrégats dans l'aérosol de morphologies similaires à celles que nous avons observées sur les images TEM après passage en phase liquide (suspension colloïdale, voir le chapitre 4).

Soulignons aussi que le degré d'agglomération des particules constituant en phase aérosol semble plus important pour les poudres ayant des surfaces spécifiques grandes (TiO₂ E, SiO₂ D) que celles de faibles surfaces spécifiques (TiO₂ A, SiO₂ A2, ZnO, CuO, Ag).

On peut aussi distinguer deux types de morphologies :

- une morphologie **compacte** telle que celle des particules des TiO₂ A et E, SiO₂ A1, A2, l'aérosol d'argent ou celui du ZnO.
- une morphologie **fractale** comme celle de la SiO₂ D ou du CuO.

5.3.4. Influence de l'humidité des poudres sur les caractéristiques des aérosols avec la méthode vortex shaker

Les figures 114 et 115 montrent respectivement les indices de pulvérisation en masse et en nombre en fraction alvéolaire des poudres, déterminés pour les trois humidités de conditionnement 80%, 50% et 20% avec la méthode vortex shaker.

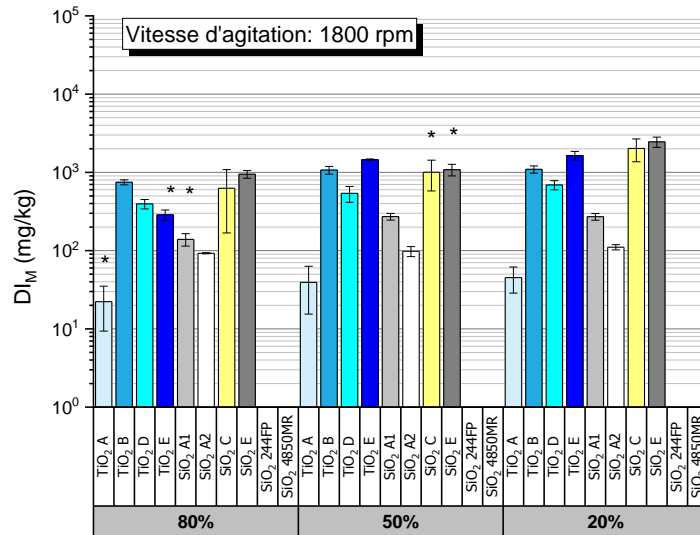


Figure 114 : Indices de pulvérisation en masse en fraction alvéolaire (n = 3) obtenus avec la méthode VS pour trois humidités de conditionnement des poudres. Les barres d'erreurs représentent un écart-type (n = 3). Les étoiles indiquent un effet significatif du conditionnement 80% ou 50% par rapport au conditionnement 20%.

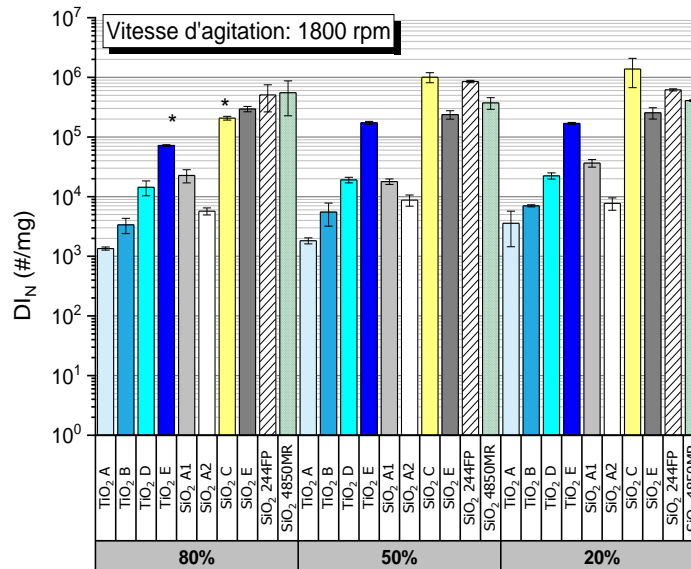


Figure 115 : Indices de pulvérisation en nombre en fraction alvéolaire (n = 3) obtenus avec la méthode VS pour trois humidités de conditionnement des poudres. Les barres d'erreurs représentent un écart-type (n = 3). Les étoiles indiquent un effet significatif du conditionnement 80% par rapport au conditionnement 20%.

D'après ces figures, on constate les éléments suivants :

- l'indice en masse se révèle plus sensible aux conditionnements des poudres que l'indice en nombre bien que nous retrouvions également une plage d'indices de pulvérulence (2.5 ordres de grandeur) relativement proche de celle des poudres non conditionnées. L'analyse statistique a montré que de manière générale, pour l'ensemble des matériaux, l'indice de pulvérulence en masse n'est pas significativement affecté par l'humidité (p -valeur > 0.05) mais l'analyse matériau par matériau montre des effets significatifs du conditionnement 80% par rapport aux conditionnement 20% pour les poudres de TiO_2 A et E, SiO_2 A1, C et E, et du conditionnement 50% par rapport au conditionnement 20% pour les deux silices SiO_2 C et E. Notons toutefois que les indices de pulvérulence en masse diminuent, certes significativement, mais d'à peine un ordre de grandeur alors que les résultats de la littérature sur la méthode de la chute continue [142] ou du SRD [141] montrent des diminutions d'indices de plus de trois ordres de grandeur sur plusieurs des matériaux étudiés dans ces travaux. Les silices SiO_2 244FP et SiO_2 4850MR ayant donné des grandes incertitudes de mesures dans les pesées des filtres PTFE relatifs aux prélèvements pour le conditionnement 80%, nous ne représentons pas les comparaisons des indices de pulvérulence en masse.
- l'indice en nombre n'est pas significativement affecté par l'humidité sauf pour les poudres de TiO_2 E et SiO_2 C pour lesquelles nous avons trouvé après analyse avec l'outil statistique, un effet significatif pour le conditionnement 80% par rapport aux conditionnements 20%. L'indice en nombre couvre ici 3.2 ordres de grandeur ce qui est équivalent à ce que nous avons obtenu pour des poudres non conditionnées.
- la répétabilité de la méthode VS avec les deux lignes d'échantillonnage est toujours satisfaisante ($\text{CV} < 20\%$). Le conditionnement des matériaux n'affecte donc pas la répétabilité.

Sur le volet influence de l'humidité, ces résultats apparaissent de prime abord, assez surprenants compte tenues des quelques données reportées dans la littérature. Bien que nous ayons montré que les poudres ne sont pas modifiées par le conditionnement, elles adsorbent de l'eau, en particulier les matériaux hydrophiles (TiO_2 D et E, SiO_2 244FP et 4850MR) comme le montrent les résultats des teneurs en eau mesurées sur ces poudres et reportées dans le tableau 45.

D'après les valeurs des teneurs en eau mesurées, ne pas observer d'effet significatif de l'humidité de manière générale sur les deux métriques d'indices pour les conditionnements 20% et 50% n'est pas surprenant car d'une part, les valeurs des teneurs en eau sont du même ordre que celles des matériaux non conditionnés, et d'autre part, ces valeurs sont proches également selon les deux conditionnements.

Par contre, pour le conditionnement à 80%, nous nous attendions à observer une baisse significative (au moins deux ordres de grandeur et plus) des valeurs d'indices de pulvérulence, en particulier pour les poudres hydrophiles. Si l'on se base sur les résultats d'adsorption d'eau présentés dans le paragraphe 5.1.2 de ce chapitre, l'humidité de conditionnement correspond à un phénomène de condensation capillaire dans tous les matériaux, même les moins hydrophiles.

Tableau 45 : Mesures de teneurs en eau des poudres conditionnées (n = 1) avec l'instrument HR83 (voir le chapitre 4).

Poudre	Type	Teneur en eau (80%)	Teneur en eau (50%)	Teneur en eau (20%)
TiO ₂ A	Peu hydrophile	0.45%	0.40%	0.3%
TiO ₂ B	Peu hydrophile	1.7 %	0.90%	0.75%
TiO ₂ D	Hydrophile	11.6%	4.7%	3%
TiO ₂ E	Hydrophile	21.5%	15.5%	10.3%
SiO ₂ A1	Peu hydrophile	1.7%	0.8%	0.5%
SiO ₂ A2	Peu hydrophile	1.6%	0.7%	0.45%
SiO ₂ C	Peu hydrophile	1.9%	1.1%	0.85%
SiO ₂ E	Peu hydrophile	5.6%	2.4%	2.10%
SiO ₂ 244FP	Hydrophile	11%	5.6%	4.5%
SiO ₂ 4850MR	Hydrophile	17.3%	15.5%	1.68%

Concernant les distributions granulométriques des aérosols, nous n'avons pas relevé d'effet significatif du conditionnement. En particulier, les modes des distributions sont restés équivalents. La figure 116 montre un exemple de la distribution granulométrique de l'aérosol du TiO₂ E, l'une des poudres les plus hydrophiles, pour les trois conditions d'humidités avec la méthode VS. Les histogrammes reportés sur cette figure attestent clairement d'une absence d'effet significatif de l'humidité sur la distribution granulométrique.

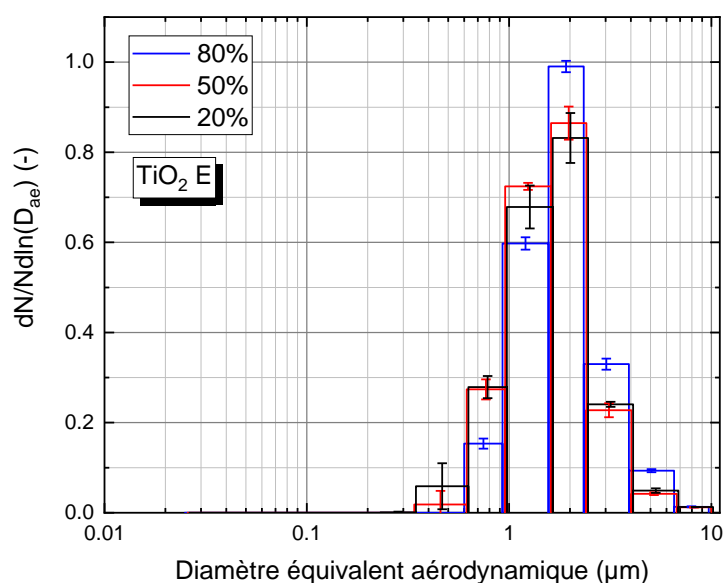


Figure 116 : Distributions granulométriques de l'aérosol de TiO₂ obtenues avec la méthode VS pour trois humidités de conditionnement des poudres (ELPI). Les barres d'erreurs indiquent un écart-type sur l'étage (n= 3).

Alors que l'on pouvait s'attendre à davantage d'agglomération des particules de l'aérosol du fait de la présence de l'humidité suite à un conditionnement de plusieurs jours (interactions capillaires renforcées entre les particules avec la présence des molécules d'eau), nous observons, de manière générale, que cet effet est peu marqué sur la pulvérulence et la distribution granulométrique.

Nous interprétons ce phénomène au travers de l'hypothèse suivante : la vitesse d'agitation du vortex (1800 rpm) utilisée dans ces expériences est suffisante pour créer le

« même aérosol » malgré la présence de l'humidité. Les interactions particulières au sein d'une poudre peuvent être de type van der Waals, électrostatiques ou à l'origine des forces capillaires liant les particules entre elles au travers de « ponts H₂O » formés par l'humidité (voir chapitre 2 paragraphe 2.2.4.1).

Les interactions de type van der Waals et capillaires représentent des forces de l'ordre de 10⁻⁷ à 10⁻⁸ N. Ceci représente une énergie d'interactions de l'ordre de la dizaine de Joules. On peut donc raisonnablement supposer que l'énergie du système vortex à 1800 rpm est suffisante pour rompre ces interactions. Il est difficile de quantifier l'énergie que le système vortex délivre aux particules. Néanmoins, sachant que l'énergie cinétique du dispositif varie avec le moment d'inertie du système au carré, la diminution de la vitesse de rotation d'un facteur 2 par exemple, entraîne celle de l'énergie d'un facteur 4. Bien que cette énergie ne soit pas exactement celle délivrée à la poudre lors de l'agitation, on peut s'attendre à observer davantage l'effet de l'humidité sur la pulvérisation ou la distribution granulométrique si la vitesse de rotation du vortex est abaissée.

C'est donc dans la perspective de confirmer cette hypothèse que nous avons réalisé sur les poudres les plus hydrophiles de l'étude (TiO₂ E, SiO₂ 244FP et 4850MR), une série d'expériences de dustiness avec la méthode vortex shaker avec les deux lignes d'échantillonnage en réduisant la vitesse de rotation du système (1400 rpm et 1000 rpm).

5.3.5. Influence de l'humidité des poudres et de la vitesse de rotation du vortex shaker sur les caractéristiques des aérosols

La figure 117 montre les indices de pulvérisation en nombre en fraction alvéolaire obtenus avec la méthode VS sur les trois poudres TiO₂ E, SiO₂ 4850MR et 244FP pour trois vitesses de rotation et trois humidités de conditionnement.

On constate que pour un conditionnement donné, la diminution de la vitesse de rotation entraîne une diminution significative de l'indice de pulvérisation pour les trois poudres. Ceci est surtout accentué dans le cas du TiO₂ E qui perd près de 2 ordres de grandeur dans l'indice de pulvérisation en nombre lorsque la vitesse de rotation passe de 1800 rpm à 1000 rpm. On remarque également que l'effet de l'humidité sur les indices de pulvérisation en nombre est davantage mis en évidence. Pour les vitesses de rotation de 1400 rpm et 1000 rpm, le conditionnement à 80% couplé à la diminution de la vitesse de rotation entraînent une baisse significative des indices de pulvérisation. Ces résultats confirment notre hypothèse précédente où nous supposons que l'énergie délivrée à la poudre avec la méthode vortex shaker dans sa configuration initiale (1800 rpm) est suffisante pour rompre les interactions interparticulaires de type van der Waals ou les forces capillaires quel que soit le conditionnement de la poudre. En revanche, lorsque cette énergie diminue (diminution de la vitesse de rotation), la mise en suspension devient alors plus difficile, et ce, d'autant plus que la poudre est humidifiée (augmentation des forces capillaires au sein du matériau).

Concernant l'indice de pulvérisation en masse, les incertitudes de mesures que nous avons obtenues étant particulièrement grandes en raison des très faibles masses collectées sur les filtres lors des essais pour les vitesses de rotation 1000 rpm et 1400 rpm (indices en masse en dessous des limites basses), nous ne pouvons aboutir à la même conclusion que pour les indices en nombre.

Cependant, avoir obtenu des indices en masse dans les limites basses pour les conditions 1000 rpm et 1400 rpm signifie d'une part, que l'humidité a davantage affecté l'indice de pulvérisation en masse comme nous l'avons vu pour 1800 rpm, et d'autre part, que la méthode vortex shaker se doit finalement d'être utilisée à 1800 rpm quel que soit le conditionnement de la poudre afin de maximiser les probabilités de récolter assez de matière sur les filtres pour déterminer l'indice en masse.

De plus, concernant les distributions granulométriques, la diminution des vitesses de rotation couplée aux conditionnements n'ont pas permis de dégager des tendances très claires. Nous avons notamment rencontré des difficultés dans l'établissement des distributions granulométriques car lorsque les vitesses de rotation diminuent, les courants mesurés à l'ELPI se rapprochent des LOQ, ce qui ne nous a pas permis d'obtenir des mesures fiables. Ce résultat suggère, à l'instar de la détermination de l'indice de pulvéulence en masse, de travailler avec la méthode vortex shaker à la vitesse de 1800 rpm quel que soit le conditionnement de la poudre pour pouvoir mesurer la distribution granulométrique des aérosols.

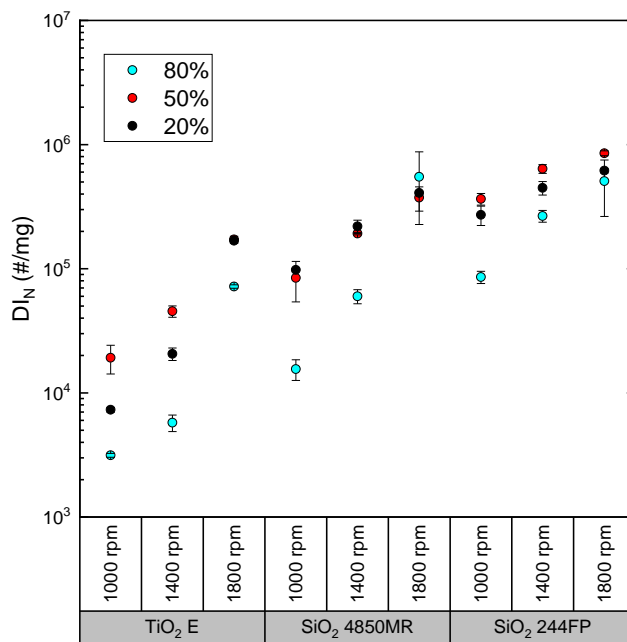


Figure 117 : Indices de pulvéulence en nombre en fraction alvéolaire obtenus avec la méthode VS pour trois humidités de conditionnement et trois vitesses de rotation pour les poudres de TiO₂ E, SiO₂ 4850MR et 244FP. Les barres d'erreurs indiquent un écart-type (n = 3).

5.3.6. Influence de la méthode de dustiness : comparaison des méthodes vortex shaker et small rotating drum

La figure 118 représente la comparaison des indices de pulvéulence en nombre (cercles gris) et en masse (cercles orange) en fraction alvéolaire obtenus avec les méthodes VS et SRD pour ces cinq poudres non conditionnées. Nous avons indiqué les LOD DI_M correspondant aux filtres PVC pour la méthode SRD. Les deux métriques d'indice sont rangées dans l'ordre croissant.

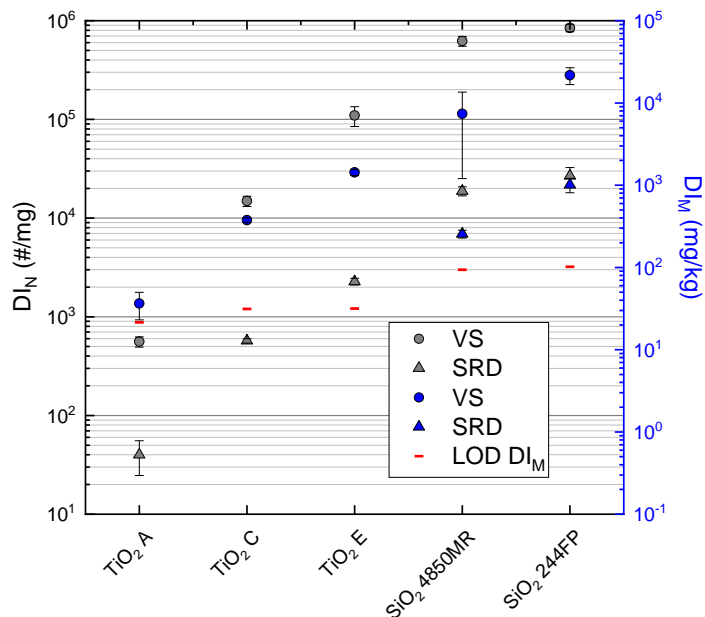


Figure 118 : Indices de pulvérisation en nombre et en masse en fraction alvéolaire des poudres non conditionnées obtenus avec les méthodes VS et SRD (humidité relative de l'air 50%). Les indices en nombre se lisent sur l'axe vertical gauche du graphique, et les indices en masse sur l'axe vertical droit du graphique. Les barres d'erreurs indiquent un écart-type ($n = 3$).

Pour les poudres considérées ici, la méthode VS couvre davantage d'ordres de grandeur que le SRD sur l'indice en nombre (3.2 versus 2.8) et l'indice en masse (2.8 versus 0.6). On remarque aussi que les limites basses pour la méthode SRD sont beaucoup plus élevées que celles de la méthode VS, en raison notamment d'une plus grande incertitude de mesure sur les filtres PVC (entre 20 et 30 μg de variation de masse pour ces filtres). En conséquence, les masses collectées sur les filtres pour les trois TiO₂ étant inférieures aux limites de détection, les DIM de ces trois poudres n'ont pas pu être déterminés. La méthode SRD est toutefois répétable ($CV < 20\%$). On remarque également que les deux méthodes classent de manière identique les poudres en termes d'indices de pulvérisation en nombre et en masse.

La figure 119 montre les profils de concentrations des aérosols obtenus sur les poudres non conditionnées de TiO₂ A, C, E et SiO₂ 244FP et 4850MR avec la méthode SRD. Nous avons volontairement décalé les courbes les unes par rapport aux autres pour plus de lisibilité sur le graphique. A l'instar de la méthode VS, les profils de concentrations montrent un pic à l'ouverture du by-pass. On constate aussi que la vidange du système est beaucoup plus lente qu'avec la méthode VS et n'est pas terminée lors de la mise en rotation à $t = 0$ s. La mise en suspension est caractérisée par une stabilisation de la concentration durant la rotation pour tous les aérosols. On constate de même que la vidange suivant la fin de la rotation n'est pas terminée, la concentration décroît de manière exponentielle jusqu'à la fin de l'enregistrement.

Les résultats obtenus sur ces cinétiques montrent que le protocole fixé n'est pas adapté pour la méthode. Au vu des profils cinétiques typiques d'une décroissance exponentielle, on peut supposer qu'il n'y a pas de relargage des particules comme nous l'avons observé avec la méthode VS, mais les indices en masse peuvent être surestimés ici également.

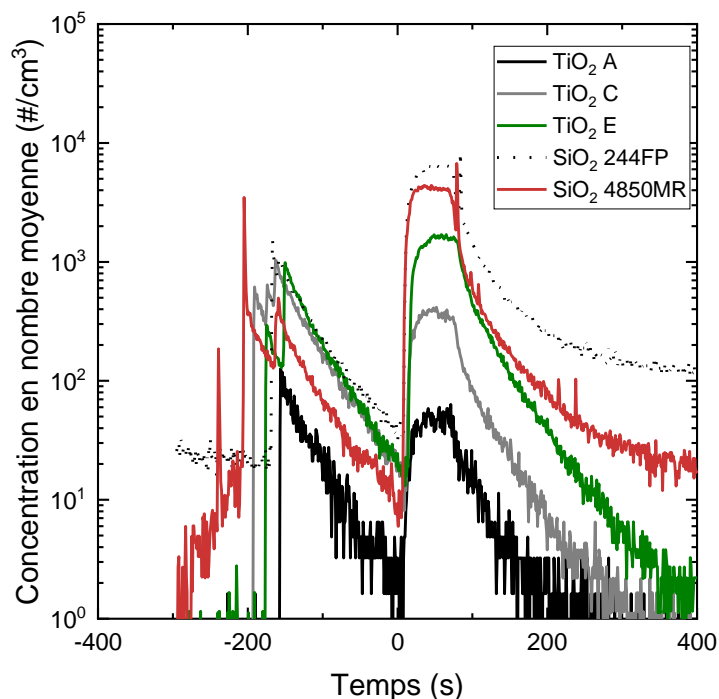


Figure 119 : Cinétiques moyennes d'émissions des aérosols de TiO₂ A, C E et SiO₂ 244FP et 4850MR avec la méthode SRD (poudres non conditionnées/humidité relative de l'air 50%).

Le tableau 46 regroupe les modes principaux des distributions granulométriques des aérosols obtenues avec l'ELPI. On constate que les modes obtenus sur les deux méthodes pour les TiO₂ sont équivalents ainsi que l'étendue des distributions tandis que pour les silices, la méthode SRD produit des aérosols moins polydispersés et plus gros qu'avec la méthode VS. Ces résultats suggèrent donc que la distribution granulométrique des aérosols est moins méthode dépendante que les indices de pulvérulence.

Tableau 46 : Modes principaux des distributions granulométriques des aérosols de poudres non conditionnées obtenus avec les méthodes VS et SRD (ELPI, humidité relative de l'air 50%). Les incertitudes correspondent à un écart-type (n = 3).

Poudre	Mode principal et GSD VS (µm)	Mode et GSD SRD (µm)
TiO ₂ A	1.66 ± 0.03 GSD (1.5)	1.90 ± 0.01 GSD (1.6)
TiO ₂ C	1.62 ± 0.01 GSD (1.5)	1.66 ± 0.01 (GSD (1.7))
TiO ₂ E	1.60 ± 0.04 GSD (1.4)	1.61 ± 0.01 GSD (1.5)
SiO ₂ 244FP	0.90 ± 0.1 (86% de la population de particules) GSD (2.6)	1.62 ± 0.1 GSD (1.8)
SiO ₂ 4850MR	0.64 ± 0.1 GSD (2.4)	0.90 ± 0.1 GSD (1.5)

5.3.7. Relations empiriques entre les propriétés des poudres et la pulvérulence

La figure 120 représente deux graphiques montrant l'évolution des indices de pulvérulence en masse en fraction alvéolaire obtenus avec la méthode VS en fonction des surfaces spécifiques totales et des densités bulk des poudres et ce, pour toutes les conditions de préparations des échantillons. La figure 121 représente deux graphiques montrant l'évolution des indices de pulvérulence en nombre en fraction alvéolaire obtenus avec la méthode VS en fonction des surfaces spécifiques totales et des densités bulk des poudres et ce, pour toutes les conditions de préparations des échantillons.

On constate pour tous les conditionnements et pour les deux métriques que les indices de pulvérulence augmentent avec la surface spécifique des poudres. En parallèle, lorsque la densité bulk diminue, les indices de pulvérulence augmentent. L'augmentation de la pulvérulence avec la surface spécifique s'expliquerait selon nous par la diminution simultanée de la densité bulk des matériaux s'accompagnant d'une création plus importante de porosité, qui aiderait alors à les rendre davantage « aérosolisables ». Nous avons montré dans le paragraphe 5.1.3 que la densité bulk diminue quand la surface spécifique augmente, ces deux propriétés sont donc indissociables.

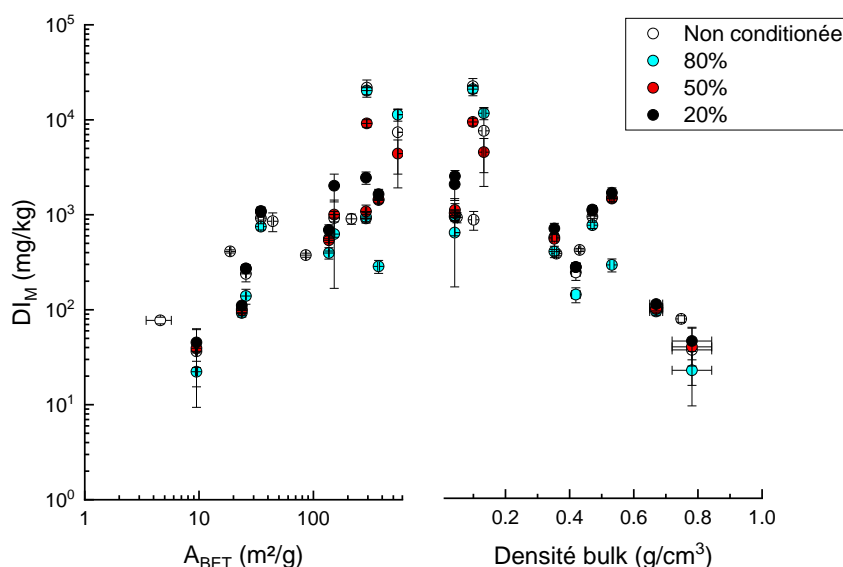


Figure 120 : Evolution des indices de pulvérulence en masse en fraction alvéolaire avec les surfaces spécifiques totales des poudres et des densités bulk obtenus avec la méthode VS pour tous les conditionnements de poudres. Les barres d'erreurs indiquent un écart-type (n = 3).

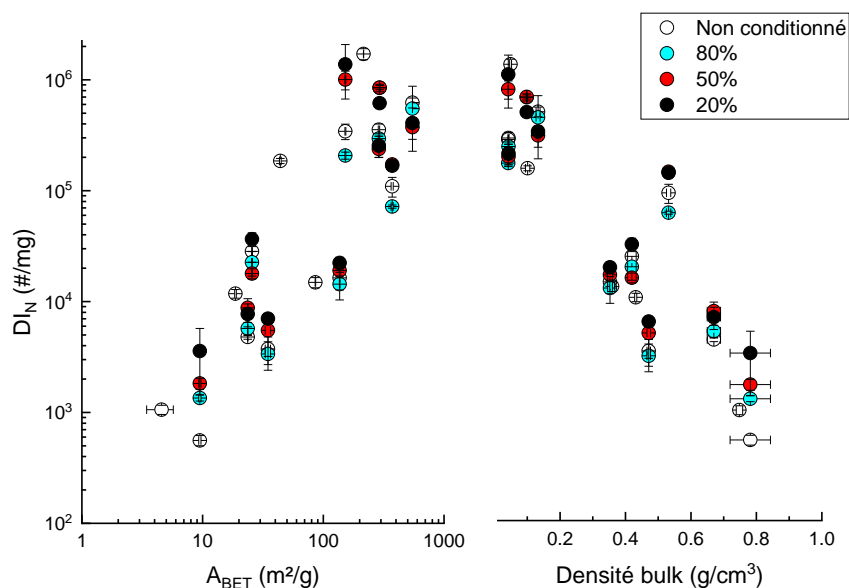


Figure 121 : Evolution des indices de pulvéulence en nombre en fraction alvéolaire avec les surfaces spécifiques totales des poudres et des densités bulk obtenus avec la méthode VS pour tous les conditionnements de poudres. Les barres d'erreurs indiquent un écart-type (n = 3).

Les relations linéaires ajustées avec les surfaces spécifiques sont caractérisées par des coefficients de corrélations R^2 relativement proches de 1 en particulier pour les relations que nous présentons dans le tableau 47. On constate également que ces relations n'ont pas été très affectées par le conditionnement des poudres. Pour les densités bulk, nous avons obtenu des coefficients de corrélation R^2 entre 0.5 et 0.6 pour l'ensemble des conditions et avec les deux métriques d'indices. Ces moins bonnes corrélations pour la densité s'expliquent selon nous par le fait que d'une part, la détermination de ce paramètre est très opérateur dépendante (tassement plus ou moins fort de la poudre lors de la mesure) contrairement à la surface spécifique, et d'autre part, si nous avons pu vérifier que les surfaces spécifiques n'étaient pas modifiées par le conditionnement, pour la densité, la vérification s'avère plus difficile à mettre en œuvre (beaucoup d'échantillons de matériaux à conditionner et mesures à effectuer rapidement, ce qui est incompatible avec le protocole).

Tableau 47 : Coefficients de corrélation R^2 obtenus pour les ajustements d'une relation linéaire entre les indices de pulvéulence en nombre et en masse en fraction alvéolaire et les surfaces spécifiques totales des poudres.

Conditionnement	R^2 $DI_N = f(A_{EX})$	R^2 $DI_M = f(A_{EX})$
Non conditionnée	0.75	0.73
80%	0.81	0.83
50%	0.75	0.70
20%	0.78	0.74

Ces résultats suggèrent donc que la surface spécifique pourrait être un premier indicateur de pulvéulence, dès la synthèse des poudres, du moins, pour des poudres pures et de type oxydes métalliques.

Nous avons par ailleurs recherché une relation entre l'indice de pulvéulence et le ratio d'Hausner. La figure 122 représente l'évolution des indices de pulvéulence en nombre en

fraction alvéolaire obtenus avec la méthode VS en fonction des ratios d'Hausner des poudres non conditionnées.

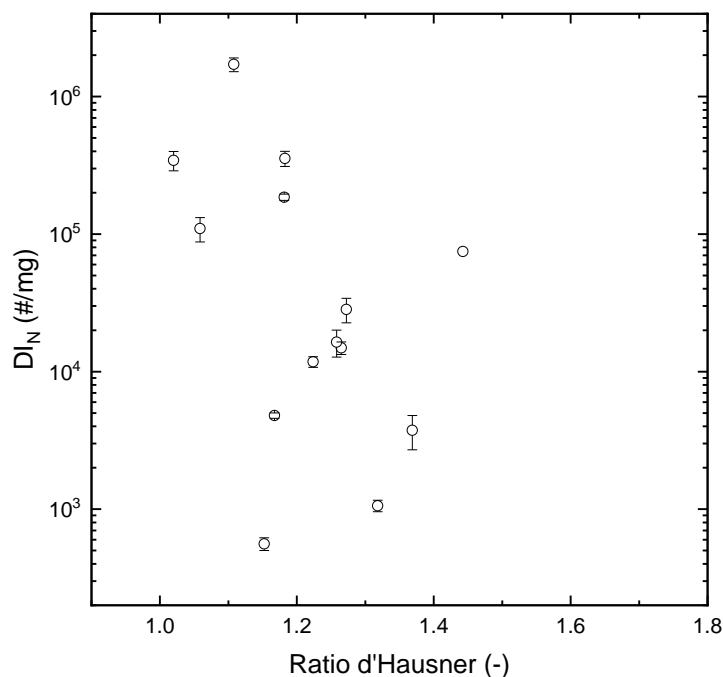


Figure 122 : Evolution des indices de pulvéulence en nombre en fraction alvéolaire obtenus avec la méthode VS en fonction du ratio d'Hausner des poudres non conditionnées (humidité relative de l'air 50%).

Il est difficile de dégager une tendance nette. Les poudres de ratio d'Hausner compris entre 1 et 1.2 seraient davantage pulvéulentes et correspondent à des matériaux ayant une bonne coulabilité. Ceci va plutôt à l'encontre des résultats de Lopez Lilao *et al* [169] dans lesquels, la pulvéulence (indice en masse en fraction alvéolaire) augmente avec le ratio d'Hausner. Les résultats restent difficilement comparables aux nôtres car la mesure de la densité tassée n'a pas été réalisée avec le même protocole et les poudres étudiées sont différentes de celles de notre étude (poudres de kaolin). Nous en concluons que le ratio d'Hausner n'est pas une indication fiable pour estimer la pulvéulence d'une poudre.

Enfin, nous n'avons pas trouvé de relations entre les distributions granulométriques des aérosols et les propriétés des poudres telles que la surface spécifiques ou la densité.

5.4 Bilan, discussions et perspectives sur les résultats des expériences de dustiness

Suite aux différents résultats que nous avons obtenus au travers des expériences de dustiness avec les méthodes vortex shaker et petit tambour rotatif, nous pouvons discuter et envisager des perspectives sur six points majeurs :

- **la répétabilité des méthodes** de dustiness VS et SRD est démontrée dans ce travail et en accord avec la littérature. Les coefficients de variation se situent dans une plage de $\pm 20\%$, ce qui est acceptable compte tenues des nombreuses sources de variabilité possibles : opérateur, masse d'échantillon, poudres...

- **l'indice de pulvérulence en masse** semble une métrique moins intéressante que celle du nombre et de la surface pour distinguer les poudres entre elles. Nous avons en effet montré que les métriques basées sur le nombre et la surface permettaient de mieux distinguer le caractère pulvérulent des matériaux. En outre, si la surface devient la métrique pertinente pour établir des relations doses-effets dans les études de toxicologie, la métrique masse pourrait être reconsidérée pour les méthodes de dustiness lors de la révision future des standards par exemple. Nous pouvons imaginer dès lors que les textes pourront recommander de poursuivre la mesure de l'indice de pulvérulence en masse, mais de la convertir en indice de pulvérulence en surface comme nous l'avons proposé pour classer les poudres en fonction de leurs pulvérulences.
- **la distribution granulométrique des aérosols de poudres** en temps réel est difficile à mesurer et à analyser. Le traitement des données de l'ELPI nécessite de considérer les LOQ afin de donner plus de robustesses aux résultats. Dans de nombreux cas, les courants mesurés étaient de l'ordre de ceux du bruit de fond des électromètres pour une partie de la distribution. Par ailleurs, nous n'avons pas pu mesurer expérimentalement le dépôt dans les différentes lignes d'échantillonnage du banc d'essai vortex shaker, ce qui nous aurait permis de corriger éventuellement les distributions granulométriques. La distribution granulométrique des aérosols étant une caractéristique importante à mesurer, il ressort de notre étude que des travaux doivent se poursuivre, par exemple sur l'amélioration et le développement de l'analyse des données des impacteurs en cascade mis en œuvre sur des aérosols de poudres (notre approche de traitement des données avec l'ELPI est peut-être trop restrictive).
- **la pertinence de la métrologie en temps réel** peut être remise en cause. En effet, en lien avec les propos précédents, on peut se demander si la métrologie temps réel est une caractérisation pertinente des aérosols de poudres dans les méthodes de dustiness. Toutes les méthodes seraient-elles finalement très pertinentes si elles étaient basées sur la seule mesure de l'indice en masse dans les différentes fractions conventionnelles, convertis par la suite en indices de pulvérulence en surface ? D'un point de vue pratique, les méthodes de dustiness seraient ainsi beaucoup plus accessibles et déployées en laboratoire mais aussi dans les entreprises puisqu'elles ne reposeraient « que » sur des méthodes gravimétriques. Par ailleurs, les outils de control banding intégrant des données de dustiness utilisent exclusivement la métrique masse. Il serait donc intéressant de poursuivre des travaux déployant la métrologie temps réel dans les essais de dustiness et voir comment intégrer les données de mesures dans les outils d'aide à l'évaluation des risques. Ceci pourrait par exemple mener à proposer une analyse plus précise des cinétiques d'émission, intégrer les indices en nombre dans les outils etc...
- **l'influence de l'humidité** des poudres est significative dès lors que le système de mise en suspension sollicite peu la poudre (chute rotation à vitesse lente). Nous avons vu au travers de ce travail et des données de la littérature que les poudres hydrophiles ont des indices de pulvérulence diminués lorsqu'elles sont conditionnées à des taux d'humidités relatives importants (80%). En revanche, lorsque le système délivre davantage d'énergie à la poudre, l'impact de l'humidité est moins significatif. Dans la mesure où le protocole standard de la méthode vortex shaker préconise de travailler à 1800 rpm, nous pouvons raisonnablement

considérer que la méthode est conservative et que les résultats ne sont pas impactés par l'humidité des matériaux si elle est utilisée telle que décrite. Ceci reste cependant à confirmer car notre travail n'a pas exploré suffisamment de poudres hydrophiles. De plus, l'humidité n'est probablement pas l'unique facteur d'influence comme notre revue de la littérature l'a montré. Il serait nécessaire d'investiguer désormais l'influence de la charge électrostatique des poudres, l'effet du tassement et l'effet des revêtements de surface des particules. Parmi nos poudres, la SiO₂ D était la seule à présenter un revêtement de surface que nous avons découvert grâce à la caractérisation complète du matériau en amont des expériences de dustiness. Cette poudre s'est avérée être la plus pulvérulente selon la métrique nombre. Dans tous les cas, il est important de maîtriser le conditionnement des poudres et d'essayer d'avoir des données de caractérisation des matériaux avant la mise en œuvre des méthodes de dustiness pour garantir la fiabilité des résultats. Notamment, la caractérisation de l'affinité des poudres avec l'eau par mesure d'adsorption est une bonne approche pour visualiser le potentiel du matériau à être influencé par les conditions environnementales avant des expériences de pulvérulence.

- **Les relations avec la surface spécifique et la densité bulk** doivent être confirmées au travers de nouvelles expériences sur les différentes méthodes de dustiness et avec des poudres plus complexes. Les relations entre la surface spécifique des poudres et les indices de pulvérulence trouvées dans notre travail ne sont en effet valables que pour les matériaux étudiés et sur la méthode du vortex shaker. Il serait donc intéressant suite à ces résultats, d'une part, de confirmer ces relations sur davantage de matériaux avec la méthode vortex shaker mais aussi les autres méthodes de dustiness (tambour rotatif, petit tambour rotatif, chute continue). D'autre part, sachant que les surfaces spécifiques totales pour la majorité des poudres de cette étude sont équivalentes à leurs surfaces spécifiques externes, on pourrait imaginer que dans le cadre de l'évaluation des risques, la mesure de VSSA permettrait un repérage non seulement des nanomatériaux, mais également des poudres *a priori* relativement pulvérulentes.

Résumé du chapitre 5

Dans ce chapitre, les résultats de la caractérisation des aérosols des poudres industrielles choisies ont été présentés au travers de quatre paragraphes.

Tout d'abord, la technique de conditionnement des poudres en vue d'étudier l'influence de l'humidité des matériaux sur la pulvérulence a été présentée. Cette dernière implique l'utilisation d'une enceinte climatique contrôlée en humidité relative et température couvrant une large gamme et permettant de conditionner un grand nombre d'échantillons selon un protocole qui a fait l'objet d'une pré-étude et garantissant une homogénéité de conditionnement. Par suite, les matériels, méthodes et les résultats de caractérisation de l'affinité des poudres avec l'eau ont été présentés. La plupart des matériaux sont peu hydrophiles mais certains ont révélé une accentuation de ce caractère, notamment les poudres ayant de grandes surfaces spécifiques, propriété avec laquelle une relation avec la teneur en eau a pu être observée. Suite à cette caractérisation, le choix des poudres à conditionner pour la campagne expérimentale sur les aérosols produits avec les méthodes de dustiness a été réalisé. Par ailleurs, cette partie a aussi présenté les mesures de densités bulk des poudres intégrant l'interprétation des données de caractérisation des aérosols.

Dans un second temps, les méthodes de dustiness vortex shaker et petit tambour rotatif ainsi que la métrologie des aérosols associée ont été décrites. La justification des choix expérimentaux pour les lignes d'échantillonnage a notamment été soulignée.

Le troisième paragraphe de ce chapitre a été consacré à la présentation des résultats des expériences de dustiness sur les poudres non conditionnées. Les indices de pulvérulence en nombre et en surface se sont révélés être de meilleurs indicateurs pour distinguer les poudres entre elles contrairement à l'indice basé sur la métrique masse. Par ailleurs, les cinétiques d'émissions des aérosols ont montré que le protocole de mesure est relativement bien adapté pour la méthode. Les distributions granulométriques des aérosols n'ont en revanche pas permis de distinguer vraiment les poudres entre elles. Les modes des distributions sont systématiquement situés entre environ 1 et 2 μm avec parfois un second mode submicronique.

Le quatrième paragraphe consacré à l'étude de l'influence de l'humidité et de la méthode sur les caractéristiques des aérosols a montré que la teneur en eau des poudres n'avait pas d'effet majeur sur les matériaux en configuration standard (à la plus forte vitesse d'agitation du système vortex) mais cet effet devient significatif dès lors que l'énergie donnée aux poudres (diminution de la vitesse d'agitation) est moins importante. Ce phénomène s'est confirmé avec la comparaison sur les poudres non conditionnées des méthodes vortex shaker et petit tambour rotatif. Une relation empirique entre la surface spécifique des poudres et les indices de pulvérulence a été observée.

Enfin, l'ensemble des résultats a été discuté au travers d'un quatrième paragraphe bilan soulignant les nouvelles considérations sur les métriques d'indices, la pertinence de la métrologie en temps réel pour les méthodes de dustiness et les nouvelles perspectives expérimentales à mener sur l'étude des conditions opératoires pour ces méthodes.

Conclusion générale et perspectives

Notre étude s'inscrit dans l'objectif général d'améliorer l'évaluation des risques liés à la manipulation de nanomatériaux et en particulier les nanopoudres. Il s'agissait notamment de proposer une démarche de repérage des nanomatériaux en poudres, applicable dans les entreprises et les laboratoires, opérationnelle et accessible aux hygiénistes du travail. En parallèle, le développement des méthodes de dustiness (pulvérulence) en laboratoire pour alimenter les outils d'aide à l'évaluation des risques (approche par *control banding*) a été réalisé en étudiant l'influence de paramètres opératoires que sont l'humidité des poudres et les processus de génération des aérosols intégrant les méthodes de dustiness.

Nous avons consacré le premier chapitre de ce manuscrit à présenter des généralités sur les nanomatériaux et à détailler la problématique santé-travail qu'ils induisent. Nous avons notamment montré comment sont classés à ce jour les nanomatériaux manufacturés objets de ce travail, et développé la catégorie des poudres qui s'avère représenter près de 500 000 tonnes de substances chimiques en circulation sur le territoire français. Les nanopoudres sont en effet des substances particulièrement intéressantes pour les applications dans près d'une dizaine de secteurs d'activité allant du bâtiment à l'agroalimentaire, la pharmacie, les cosmétiques et bien d'autres. En effet, les nanoparticules qui les composent développent des propriétés uniques à l'échelle nanométrique (mécaniques, optiques, électriques, chimiques). Cette répartition suggère fortement que les scénarii d'expositions des travailleurs aux nanoparticules, principalement par inhalation, sont très probables dans le cadre de leur travail. Les effets toxiques des nanoparticules sur les organismes vivants ayant été démontrés, mais les effets sur la santé chez l'Homme restant encore à l'étude, il en ressort qu'une évaluation et une gestion des risques pertinente est d'une importance majeure. Enfin, nous avons décrit l'approche qualitative d'évaluation des risques par outil de *control banding* intégrant un repérage des nanomatériaux et une évaluation des expositions. L'explication de cette approche a permis de montrer comment notre travail s'articule dans la problématique.

Par suite, le chapitre 2 s'est focalisé sur une étude approfondie de la littérature afin de dimensionner notre stratégie expérimentale. Nous avons notamment consacré un paragraphe à l'explication de la définition des nanomatériaux dans le cadre réglementaire. Cette définition est complexe et sujette à de nombreux débats qui ne sont pas à ce jour terminés. Il ressort que la définition proposée par la Commission Européenne pour les nanomatériaux est la plus appropriée à notre contexte d'étude et c'est donc celle-ci que nous avons retenue pour la suite du travail. Elle repose sur la détermination de la distribution en taille des particules constituantes (critère de référence) et de la surface spécifique en volume (VSSA, critère complémentaire) reposant sur la détermination de la surface spécifique externe de la poudre et la densité du matériau. Nous avons montré notamment que les techniques de microscopie électronique (TEM et SEM) et de la diffusion dynamique de la lumière (DLS) sont les plus intéressantes pour déterminer la distribution en taille de particules sur la base de six critères d'évaluation incluant des aspects de praticité de mise en œuvre, de pertinence des résultats, de coûts et de niveau de qualification pour les utiliser. En parallèle, la VSSA est une approche attractive pour les poudres car elle met en œuvre des techniques relativement bien démocratisées pour mesurer les surfaces spécifiques (adsorption de gaz) et la densité des matériaux (pycnométrie gaz). La revue de la littérature montre que la détermination de la VSSA manque encore d'étude sur sa fiabilité par rapport au critère de la distribution en taille des particules. Son utilisation au sein d'une méthodologie accessible au plus grand nombre, et notamment les hygiénistes du travail, n'existe pas par ailleurs. Nous en avons conclu que pour proposer une démarche opérationnelle de

caractérisation des poudres afin de repérer les nanomatériaux, il était nécessaire de mener une comparaison des critères de la distribution en taille des particules constituantes et de la VSSA avec les méthodes précédemment mentionnées.

Sur le volet caractérisation des aérosols, nous avons décrit les méthodes de dustiness faisant notamment l'objet de normes récentes et la métrologie associée. Il s'avère que très peu de travaux ont porté sur l'étude de l'influence des conditions opératoires sur les résultats. Pourtant, on peut citer plusieurs paramètres dont ceux liés au matériau : humidité des poudres, charge électrique de surface des particules, revêtement de surface, surface spécifique, densité... ; et ceux liés à la méthode de dustiness : mécanisme de mise en suspension, débits d'air, géométrie des systèmes... Nous avons remarqué également que les relations entre les propriétés physico-chimiques des poudres et la pulvérulence ne font l'objet d'aucun travail majeur. Pourtant, ces relations permettraient d'aller plus loin dans une approche préventive, en repérant par exemple, dès la conception, des poudres émissives, aidant dès lors à proposer des mesures de sécurité plus adaptées.

Le chapitre 3 a présenté la méthodologie du travail de recherche. La démarche expérimentale choisie repose sur l'étude de la littérature. Deux axes ont été définis :

- une caractérisation des poudres alimentant à la fois le premier objectif du travail visant à proposer une approche opérationnelle de repérage des nanomatériaux, et les second et troisième objectifs portant sur la caractérisation des aérosols avec les méthodes de dustiness.
- l'étude de l'influence de l'humidité des poudres sur les caractéristiques des aérosols produits avec les méthodes de dustiness et la recherche de relations entre les propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés et celles de leurs aérosols.

Seize poudres industrielles, principalement des oxydes métalliques (TiO_2 , SiO_2 , ZnO , CuO) ont été sélectionnées pour les expérimentations. Elles sont pour la plupart représentatives des matériaux les plus rencontrés en France. Elles couvrent un large champ d'applications et une grande gamme de surfaces spécifiques allant, d'après les données fournisseurs, de 10 à 600 m^2/g et sont des matériaux purs *a priori* (pas de revêtement à la surface des particules ni de mélanges de poudres). Nous avons échantillonné ces matériaux suite à leur acquisition afin de travailler avec des volumes à la fois convenables pour les différentes méthodes de caractérisation utilisées, et représentatifs des lots initiaux reçus (> 1 kg). Nous avons enfin expliqué notre approche statistique pour l'analyse des données produites impliquant un modèle d'ANOVA spécialement adapté à la structure de nos données (ANOVA à mesure répétées sur un facteur intra avec réplication).

Les matériels, méthodes et résultats expérimentaux relatifs à la caractérisation des poudres pour le repérage des nanomatériaux, et la proposition d'une méthodologie opérationnelle ont été présentés dans le chapitre 4. Une démarche de caractérisation des poudres très détaillée et réalisée avec un réseau de partenaires (intercomparaison des méthodes) a été mise en œuvre. Elle implique la mesure du potentiel zêta (électrophorèse laser), l'étude de la chimie des poudres (techniques ICP-OES, XRF, thermogravimétrie) et la structure cristalline (DRX) afin de préparer des échantillons adéquats pour la détermination de la distribution en taille des particules constituantes (microscopie électronique TEM/SEM et technique DLS) et de la VSSA (adsorption d'azote et pycnométrie hélium).

Il ressort de la comparaison des méthodes que le critère de la VSSA comparé à celui de la distribution en taille des particules est fiable. En effet, la comparaison des tailles moyennes équivalentes des particules montre que l'écart de l'approche VSSA par rapport à la technique de microscopie prise comme référence est compris entre $\pm 20\%$. En revanche, la technique DLS n'est pas appropriée pour déterminer la distribution en taille des particules constituantes. Suite à ces résultats, nous avons proposé une méthodologie de caractérisation d'une poudre privilégiant l'approche de la VSSA. Cette stratégie oriente dans

un premier temps vers une analyse thermogravimétrique des échantillons pour sélectionner un protocole de dégazage adéquat avant les analyses d'adsorption de gaz et de pycnométrie hélium qui requièrent cette préparation préalable pour réduire la sous-estimation des valeurs. Par suite, nous avons proposé de comparer la valeur de la VSSA déterminée à deux seuils qui permettent de classer directement la poudre comme nanomatériau ($VSSA > 60 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) ou comme non nanomatériau ($VSSA < 20 \text{ m}^2/\text{cm}^3$). Pour les VSSA comprises entre ces deux limites, nous orientons vers un approfondissement de la caractérisation avec la détermination de la distribution en taille des particules constituantes par microscopie TEM ou SEM pour classer la poudre dans la catégorie des nanomatériaux ou non. Les deux seuils proposés reposent sur une comparaison des données avec la littérature et semblent limiter les cas de faux positifs et de faux négatifs avec l'approche VSSA. Enfin, cette proposition semble aussi plus accessible aux non spécialistes du domaine de la caractérisation des matériaux.

La seconde phase expérimentale a été présentée dans le chapitre 5. La méthode de dustiness du vortex shaker a été mise en œuvre sur l'ensemble des poudres choisies, et une sélection d'entre elles mises en œuvre également sur la méthode de dustiness du petit tambour rotatif pour la comparaison des méthodes. Concernant la stratégie de mesurage des aérosols, il a été choisi de mettre en œuvre i) le prélèvement de la fraction alvéolaire des aérosols par cyclone sur cassette munie de média de collecte pour la détermination de l'indice de pulvérulence en masse, ii) un compteur de noyau de condensation pour la caractérisation des cinétiques d'émission des aérosols et la détermination de l'indice de pulvérulence en nombre en fraction alvéolaire, iii) un impacteur en cascade basse pression à mesure électrique pour la distribution granulométrique des aérosols et iv) le prélèvement sur grille de microscopie TEM pour caractériser la morphologie des particules émises et la taille moyenne des agrégats de particules. Par ailleurs, nous avons proposé une métrique d'indice de pulvérulence basée sur la surface des particules. Ce paramètre pourrait s'avérer un déterminant clef dans la toxicité des nanoparticules. En parallèle, la caractérisation du caractère hydrophile/hydrophobe des poudres a permis de sélectionner les matériaux à conditionner pour étudier l'effet de l'humidité sur les résultats.

Notre étude montre que l'indice de pulvérulence en surface en fraction alvéolaire permet de mieux distinguer les poudres entre elles car il couvre près de 4 ordres de grandeur tandis que l'indice en nombre s'étend sur 3 ordres de grandeur et celui basé sur la métrique masse moins de 3 ordres de grandeurs. La caractérisation de la cinétique d'émission des aérosols a fait émerger des interrogations sur l'amélioration des protocoles expérimentaux. Nous avons montré sur les données d'essais avec la méthode vortex shaker que l'humidité n'a pas une influence significative sur les indices de pulvérulence avec un protocole standard (agitation à 1800 rpm). En revanche, un abaissement de l'énergie d'agitation entraîne un effet significatif de l'humidité sur les indices en nombre et en masse. Ce résultat a confirmé notre hypothèse selon laquelle les particules ont davantage de difficulté à se mettre en suspension lorsque l'énergie délivrée à la poudre est réduite et que l'humidité, augmentant les forces capillaires entre les particules, est présente. Ceci s'est vu sur la comparaison avec la méthode du petit tambour rotatif pour lequel les indices de pulvérulence en nombre et en masse en fraction alvéolaire sont systématiquement inférieurs de plus de 2 ordres de grandeur comparé à ceux obtenus avec le vortex shaker pour des matériaux non conditionnés. La pulvérulence des poudres est donc bien méthode dépendante. Ce résultat nous a amené à supposer que les méthodes basées sur des mécanismes de chute telle que celle du petit tambour rotatif seraient davantage sensibles à l'humidité des matériaux. Nous avons de même montré que la distribution granulométrique n'est ni affectée par l'humidité des matériaux ni par la méthode. Les aérosols affichent toujours des modes compris entre environ 1 et 2 μm avec quelques exceptions où nous avons pu observer un second mode submicronique. Ces résultats nous ont amené à nous interroger sur l'apport de la distribution granulométrique dans le cadre des expériences de dustiness.

Enfin, nous avons mis en évidence une relation empirique entre la surface spécifique des poudres et leurs pulvérulences. Les poudres de hautes surfaces spécifiques présentent un

caractère pulvérulent notable qui s'expliquerait par l'apparition de davantage de porosité au sein du matériau et une baisse de la densité bulk (ou densité apparente) en conséquence. Cette relation reste néanmoins limitée aux poudres étudiées dans ce travail, il n'est donc pas envisageable de l'utiliser dans le cadre de l'évaluation des risques à ce jour. Néanmoins, elle offre déjà une première idée du caractère pulvérulent d'une poudre connaissant sa surface spécifique.

Les perspectives de cette étude sont multiples.

Sur le volet caractérisation des poudres et repérage des nanomatériaux, il est nécessaire de confirmer la robustesse de notre approche sur des poudres plus complexes : plusieurs modes dans la distribution en tailles des particules constituant, plusieurs chimies, formes de particules, mélanges de poudres...

Sur le volet caractérisations des aérosols, il serait nécessaire :

- de confirmer la pertinence de la métrique surface pour potentiellement proposer une simplification des mesures avec les différentes méthodes de dustiness normalisées lors de la future révision des textes.
- de poursuivre l'investigation de l'effet des propriétés des matériaux sur la pulvérulence. Nous n'avons pas exploré dans ce travail, l'effet de revêtement hydrophobe à la surface des particules, la charge électrostatique, le tassement des poudres, le stockage sur le long terme (plusieurs mois de conditionnement). L'étude de la littérature a pourtant soulevé les influences potentielles de ces paramètres, difficiles par ailleurs à mettre en œuvre dans le temps imparti de ce travail.
- de confirmer la relation empirique entre la pulvérulence des poudres et la surface spécifique avec de nouveaux matériaux. Si cette relation se confirme, elle pourra être intégrée dans une approche « safe-by-design » et permettra dès la conception de la poudre de mettre en place des mesures préventives pour les opérateurs les manipulant.

Au-delà de ces perspectives en lien direct avec nos travaux, il nous semble important également de pouvoir réaliser des études sur le lien entre la dustiness et les expositions professionnelles. Notamment, la comparaison des données de granulométrie des aérosols générés en laboratoire au travers des méthodes de dustiness et ceux mesurés sur le terrain apporteraient des connaissances plus précises sur les expositions.

De même, il semble important de réaliser des études d'intercomparaison des méthodes de dustiness pour retenir celle(s) qui demain seront les plus à même d'alimenter les outils de control banding et/ou les modèles d'exposition, voire d'intégrer des guides diffusés à une plus large échelle (recommandations OCDE par exemple).

Enfin, il serait utile de réfléchir à l'intégration de la dustiness dans des bases de données alimentant ces modèles.

ANNEXE A

Procédés de synthèse des poudres de TiO_2 et SiO_2 choisies pour le travail de thèse

A.1 Les dioxydes de titane

A.1.1. Introduction

Le dioxyde de titane TiO_2 est un composé minéralogique présent sur Terre dans le minerai d'ilménite. D'après Diebold [248], on estime entre 45 % et 95% de TiO_2 contenu dans cette roche. Sa structure cristalline stable naturelle est le polymorphe rutile, mais sous forme synthétique, on retrouve plus fréquemment l'anatase (structure cristalline métastable). Un troisième polymorphe du TiO_2 est la brookite. Les dioxydes de titane amorphes ne se rencontrent pas dans la nature mais peuvent être synthétisés en laboratoire [258]. L'atome de titane Ti appartient aux métaux de transition et peut atteindre de hauts degrés d'oxydation allant de +I à +VI. Les formes stables de l'oxyde sont +IV et +VI. Dans le TiO_2 , le titane est oxydé +IV et la charge positive est compensée par deux atomes d'oxygène - II. L'agencement des atomes dans l'espace est à l'origine des structures cristallographiques précitées.

Quelle que soit sa structure cristalline, la poudre de TiO_2 (figure 123) est blanche, lumineuse, et cette nuance est recherchée dans de nombreux produits (bonbons, produits transformés du poisson, peintures), raison de son utilisation historique comme pigment pour ses propriétés de coloration.



Figure 123 : Poudre de dioxyde de titane (TiO_2 forme rutile).

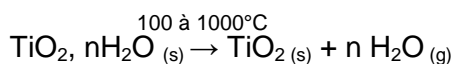
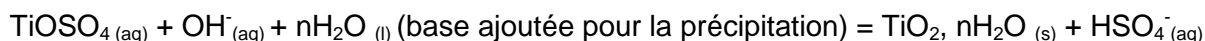
L'amélioration des procédés industriels d'extraction du TiO_2 de l'ilménite ont permis de déployer une offre commerciale de poudres nanométriques avec des propriétés nouvelles. En particulier, les particules nanométriques de TiO_2 sont des photocatalyseurs très recherchés dans les applications du bâtiment et de la dépollution (verres autonettoyants,

traitement de l'eau) mais également des absorbeurs de rayonnement UV (application crèmes solaires).

A.1.2. Procédés de synthèse industriels du TiO₂

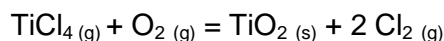
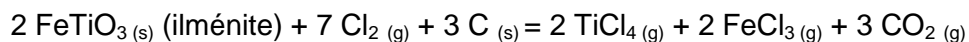
Deux grands procédés de synthèse du TiO₂ pur sous forme de poudre sont à ce jour très largement développés à l'échelle industrielle : le procédé dit « **sulfate** » et le procédé dit « **chlore** ». Tous deux permettent d'extraire le TiO₂ du minerai ilménite.

Le procédé **sulfate** met en jeu plusieurs réactions de dissolution-précipitation du TiO₂ en voie humide via l'emploi d'acide sulfurique pour dissoudre la gangue du minerai. La calcination du précipité de TiO₂ permet d'aboutir à de l'anatase, mais la forme rutile est possible si des températures de l'ordre de 1000°C sont utilisées ou si des cristaux de rutile sont ajoutés pour induire une croissance de nouvelles particules dans ce polymorphe. La réaction du procédé sulfate est résumée ci-après :



La poudre de TiO₂ obtenue est plus ou moins hydratée selon le temps et la température employés dans la dernière étape. Le composé peut ensuite être traité pour des applications spécifiques (broyage supplémentaire, mélange avec une autre poudre, revêtements etc...).

Le **procédé chlore** ne permet d'aboutir qu'à la forme rutile en raison des très hautes températures utilisées (1000°C) pour extraire le TiO₂ du minerai. Le procédé chlore est résumé comme suit :



Le TiO₂ obtenu par le procédé chlore est un composé très sec. A l'instar du procédé sulfate, un traitement de la poudre est envisagé selon les applications visées.

A.2 Les silices

A.2.1. Introduction

La silice SiO₂ est l'un des composés minéralogiques le plus présent sur Terre (60% de l'écorce terrestre). Elle présente huit formes cristallines, les plus connues étant le quartz, la cristobalite, la tridymite ou encore la calcédoine mais on peut aussi rencontrer de la silice amorphe naturelle (terre de diatomée) associée avec des formes cristallines de SiO₂ dans les minerais. L'atome de silicium Si est un métalloïde et appartient au même groupe du tableau périodique des éléments que le carbone (colonne 14 des cristallogènes), il adopte un état d'oxydation +IV avec deux atomes d'oxygène de charge négative –II compensant la charge positive dans le composé silice.

Les silices cristallines ont longtemps été utilisées pour l'isolation des bâtiments (amiante) mais les nombreux cas d'asbestoses ont largement détourné le secteur vers d'autres matériaux de substitution de même nature (silice amorphe de synthèse). Les silices amorphes se sont également déployées dans les secteurs de l'agroalimentaire, des cosmétiques, et des produits pharmaceutiques notamment pour les propriétés mécaniques et chimiques des particules nanométriques, participant ainsi à l'amélioration des produits dans lesquels elles sont intégrées (meilleure résistance mécanique, inertie chimique etc...) [259].

A.2.2. Procédés de synthèse industriels de la silice amorphe

Il existe deux voies principales d'élaboration à l'échelle industrielle de silice amorphe pure sous forme de poudre: un procédé de type **sol-gel** générant des silices « précipitées », et un procédé thermique (méthode **solvo-thermale**) produisant des silices « pyrogènes » [260]. Un autre procédé industriel moins cité dans la littérature permet de générer de manière non intentionnelle des silices amorphes. Il s'agit d'un procédé **électrométallurgique** permettant d'extraire le silicium du sable via une **réduction carbothermique** et entraînant la génération de « fumées de silice », co-produits d'extraction [183, 184]. Ces dernières, longtemps considérées comme des déchets en raison de la présence d'impuretés chimiques, dans les poudres, sont aujourd'hui entièrement revalorisées dans le secteur du bâtiment.

La voie **sol-gel** met en jeu une réaction d'hydrolyse-précipitation d'un silicate alcalin soluble en milieu acide aqueux et à basse température (ambiante jusqu'à 200°C) :

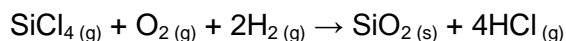


Une autre possibilité pour produire les silices précipitées par sol-gel repose sur une réaction d'hydrolyse-condensation d'un alkoxyde silicique en milieu alcool :



Les silices produites à la fin de ces deux réactions sont sous forme de gels, qui sont par la suite séchés et transformés en poudre.

Le procédé **solvo-thermal** décompose des halogénures de silicium en phase gazeuse et à haute température (1000°C-1100°C) :

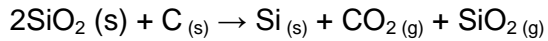


A l'instar du TiO_2 , les poudres de silices amorphes précipitées ou pyrogènes sont plus ou moins hydratées et des traitements spécifiques sont envisagés selon les applications souhaitées. On peut distinguer visuellement des silices précipitées des silices pyrogènes (figure 124). Les poudres de silices pyrogènes ont un aspect « neigeux » remarquable tandis que les silices précipitées sont plus « cohésives » et d'une couleur blanche très lumineuse.



Figure 124 : Poudres de silices amorphes : à gauche : silice précipitée, à droite silice pyrogène.

Le procédé d'extraction du silicium du sable par **réduction carbothermique** à très haute températures ($> 2000\text{ °C}$) produit du silicium, du dioxyde de carbone et les fumées de silice :



Les gaz de SiO_2 sont condensés par la suite, produisant une poudre gris-noirâtre (figure 125) en raison de la présence d'une faible quantité de carbone ($\sim 2\%$).



Figure 125 : Poudre de fumée de silice.

ANNEXE B

Protocole expérimental pour la mesure de potentiel zêta en vue de préparer des suspensions colloïdales pour analyses en TEM et DLS

La préparation des suspensions colloïdales de notre étude pour les analyses en TEM et DLS est une approche en cinq étapes :

1. choix d'une concentration en particules dans la suspension et d'un solvant.
2. préparation de 10 aliquotes de pH différents avec le solvant et la concentration choisis dans l'étape 1.
3. mesure de potentiel zêta par électrophorèse laser Doppler.
4. analyse des résultats.
5. formulation de la suspension colloïdale stable.

La concentration recommandée étant de 0.5 mg/mL pour les mesures de potentiel zêta avec le Zetasizer Nano ZS (Malvern), nous nous sommes focalisés dans la première étape sur le choix du solvant uniquement. Nous décrivons ci-après les étapes 1, 2 et 3 de notre approche (les étapes 4 et 5 sont présentées dans le chapitre 4 paragraphe 4.1.2.2).

B.1 Choix du solvant

Cette étape consiste à préparer 10 mL de dispersion à la concentration 0.5 mg/mL avec un solvant test. Sur la base d'une observation visuelle, un solvant est considéré comme adéquat, et est retenu pour être utilisé pour la suspension colloïdale, si la dispersion présente un aspect trouble ou laiteux et que peu de sédimentation est observée.

Nous avons testé deux solvants pour disperser les poudres : **l'eau MilliQ (180 Ω)** et un mélange **eau MilliQ (180 Ω)/isopropanol (proportion 50/50)** en appliquant le protocole suivant :

- 5 mg de poudre sont pesés avec une balance de laboratoire de précision 0.01 mg (XP205, Mettler Toledo) dans un sabot de pesée puis, introduits dans une fiole jaugée de 10 mL contenant un fond de solvant.
- après introduction de la poudre, la fiole est complétée avec le solvant jusqu'au trait de jauge et agitée à la main 1 à 2 minutes.

Deux fioles par poudre ont été préparées ainsi pour comparer les dispersions des deux solvants. Nous avons choisi de ne pas ajouter de stabilisant pour conserver au maximum la pureté de la dispersion. En outre, les dispersants recommandés par la littérature ne sont pas tous adaptés pour toutes les poudres de notre étude [192, 193, 199].

La figure 126 montre un exemple de non compatibilité du solvant eau avec la poudre de SiO_2 D. Cette poudre ne se disperse pas dans l'eau car on voit que les particules restent en surface. L'eau n'est donc pas un solvant adéquat de dispersion pour cette poudre.

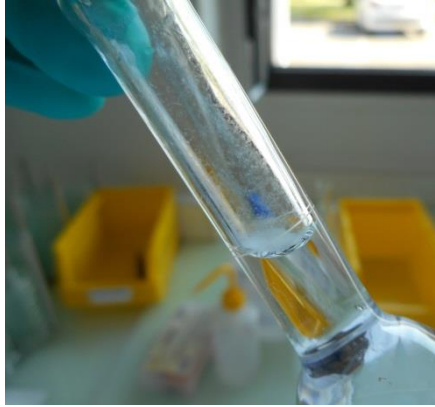


Figure 126 : Photographie de la dispersion dans l'eau MilliQ de la poudre SiO_2 D.

La figure 127 montre deux exemples de poudres bien dispersées dans l'eau (SiO_2 B et SiO_2 C). L'aspect des liquides est homogène et on n'observe pas de sédimentation. L'eau dans ce cas est un solvant adapté pour ces deux poudres.



Figure 127 : Photographies des dispersions dans l'eau MilliQ de la SiO_2 B (à gauche) et de la SiO_2 C (à droite).

Lorsque les deux solvants conviennent, l'eau est choisie par défaut car l'ajustement des pH des aliquotes dans l'étape suivante s'avère beaucoup plus rapide.

B.2. Préparation des aliquotes

Une fois le solvant de dispersion choisi, 10 aliquotes de volume 1.5 mL de suspension colloïdale à 0.5 mg/mL ont été préparées pour chaque poudre avec des valeurs d'unité de pH allant de 2 à 12.

Pour ce faire, le protocole suivant a été appliqué :

- un bécher de 50 mL contenant 10 mL de suspension colloïdale est positionné sur un agitateur magnétique en présence d'un barreau aimanté
- le pH de la suspension est mesuré avec un pH-mètre (Metter Toledo) préalablement étalonné avec des solutions tampons, et ajusté par ajout de 2 μ l d'acide chlorhydrique (HCl 1M) ou de soude (NaOH 1M)
- lorsque le pH souhaité est obtenu, 1.5 mL de suspension est prélevé à l'aide d'une pipette. La même suspension colloïdale est utilisée pour la réalisation des 10 aliquotes. Nous supposons donc que l'ajout des gouttes d'acide ou de base ne modifie pas la concentration de la suspension.

B.3. Mesures de potentiel zêta

Le potentiel zêta de chaque suspension colloïdale dans l'aliquote est mesuré avec le Zetasizer Nano ZS^{II} (Malvern) qui permet de réaliser une électrophorèse laser Doppler.

La longueur d'onde du laser utilisée pour l'ensemble des mesures a été de 632 nm.

Avant les mesures, les aliquotes ont été placées 10 minutes dans un bain ultrasons à 50W.

Les suspensions de 1.5 mL ont ensuite été placées dans les cellules de mesures équipées d'électrodes. L'appareil réalise une série de 12 mesures de vitesses de déplacement des particules pour une tension d'application de 10 V.

Pour déterminer le potentiel zêta, les informations suivantes sont indiquées dans le logiciel pilote (ZetaSizer Nano) :

- viscosité du milieu (eau prise pour tous) : 0.9308 cP.
- indice de réfraction (eau) : 1.330.
- température : 23.0°C.
- modèle de calcul : $f(\kappa a)$, loi de Henry sur la base du principe du mouvement brownien (modèle de Smoluchowski).

Le logiciel moyenne les 12 mesures de potentiel zêta avant d'afficher la valeur finale.

Le protocole de mesure du potentiel zêta a été validé au travers de l'utilisation du matériau de référence preciZe[®]. Quelques milligrammes de cette poudre de silice sont délivrés sous forme de tube 2 mL à remplir avec de l'eau MilliQ (pH neutre). Une fois le tube rempli, la suspension est agitée à la main 5 minutes, puis une mesure de potentiel zêta est effectuée dans les conditions décrites ci-avant.

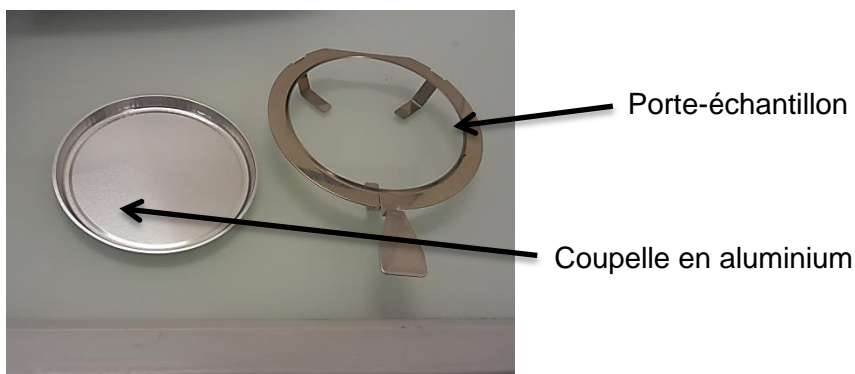
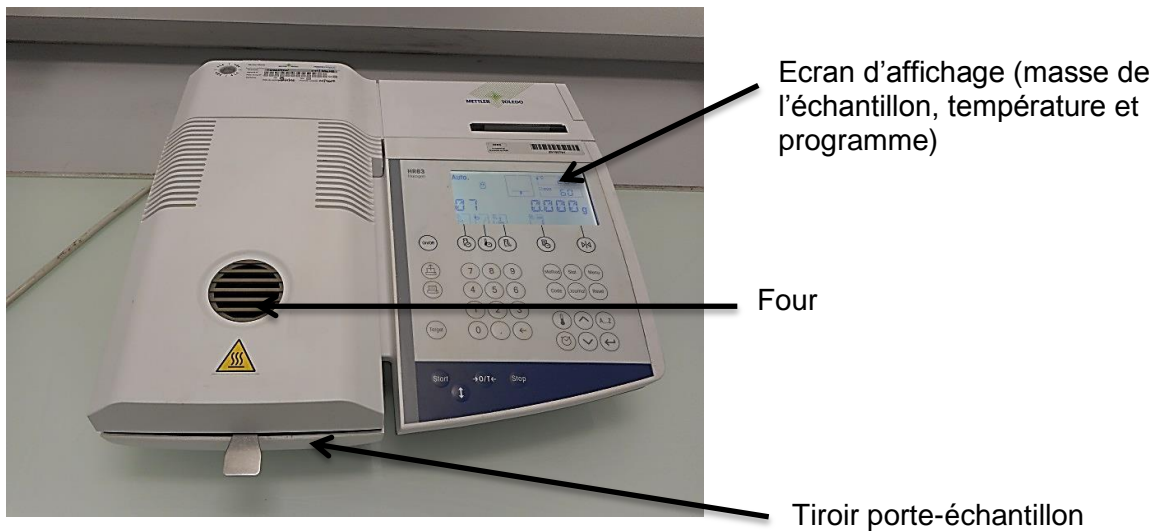
^{II} Le Zetasizer Nano ZS intègre également la technique de DLS. Selon Malvern, il s'agit de la gamme d'instrument la plus utilisée au monde (<https://www.malvernpanalytical.com/fr/products/product-range/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/zetasizer-nano-zs>)

Le potentiel zêta attendu est de $-35.4 \text{ mV} \pm 3.7$. Disposant de 5 flacons, nous avons réalisé trois répliques (chaque fois avec un nouvel échantillon) et obtenu une valeur moyenne sur trois essais de $-36.8 \text{ mV} \pm 3.9$ (un écart-type), valeur cohérente avec celle attendue. Nous avons validé ainsi l'utilisation de l'appareil avec la procédure décrite.

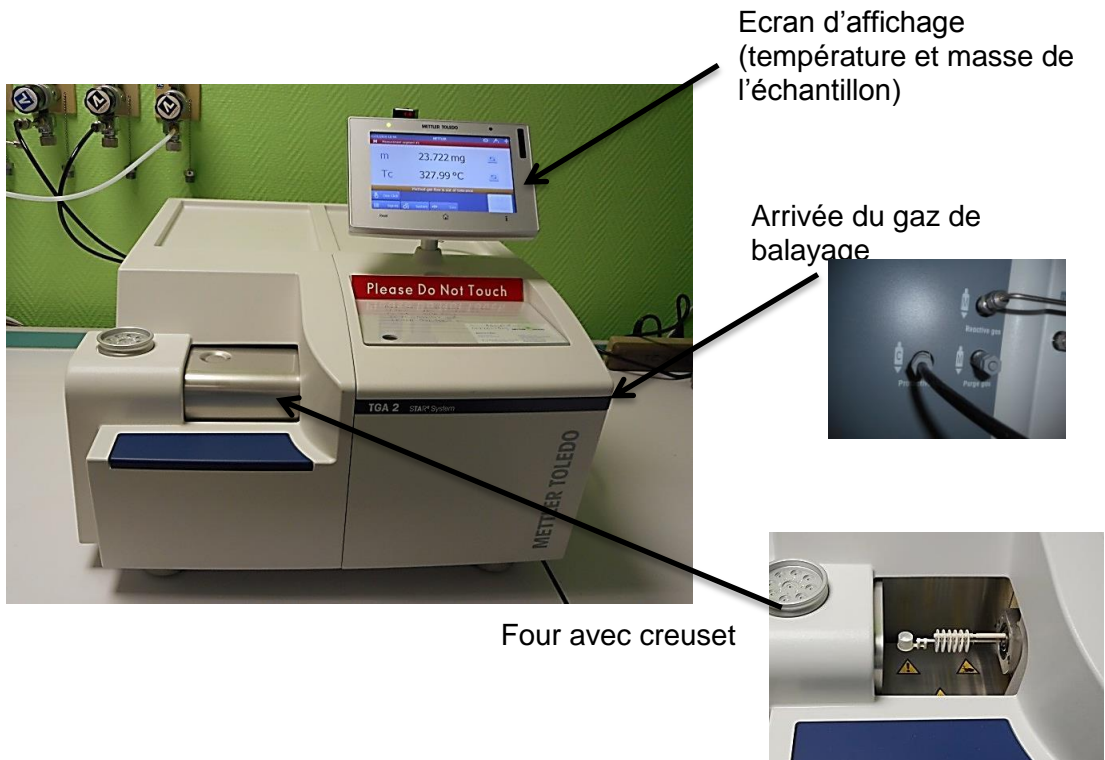
ANNEXE C

Thermobalances utilisées pour la détermination de la teneur en eau des poudres

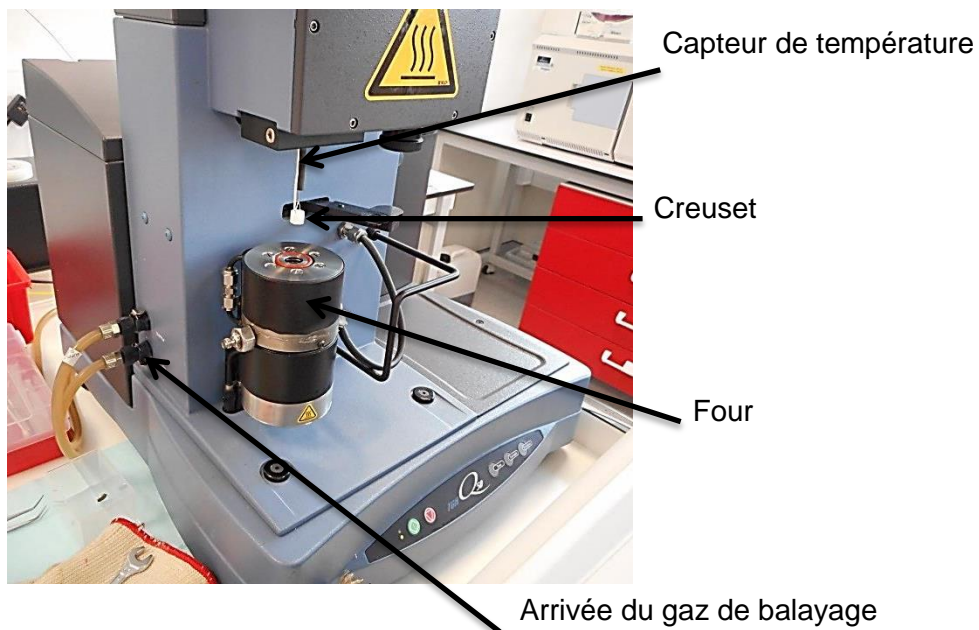
C.1 HR83 (Mettler Toledo)



C.2 TGA 2 (Mettler Toledo)



C.3 Q50 (TA Instruments)



ANNEXE D

Résultats supplémentaires pour les analyses d'adsorption d'azote et de pycnométrie hélium

Nous présentons dans cette annexe les figures et tableaux de résultats ne figurant pas dans le corps du manuscrit du paragraphe 4.2.1.1 Adsorption de gaz et pycnométrie hélium. Nous reportons les isothermes d'adsorption typiques obtenues pour les poudres (sauf la poudre d'argent), les valeurs des surfaces spécifiques déterminées à partir des isothermes d'adsorption et les valeurs des densités des matériaux mesurées par pycnométrie hélium.

D.1 Isothermes d'adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption d'azote de l'ENSTIB sont reportées dans les figures 128 à 130. Nous y indiquons le type d'isotherme et le modèle de calcul associé pour la détermination de la surface spécifique externe.

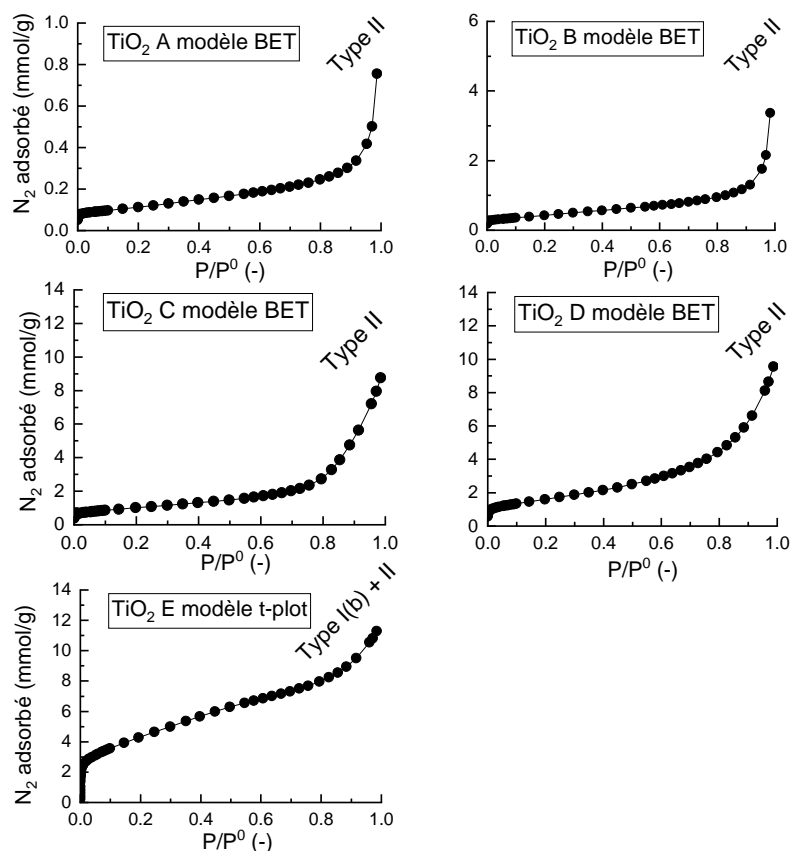


Figure 128 : Isothermes d'adsorption d'azote des poudres de TiO₂ (ENSTIB).

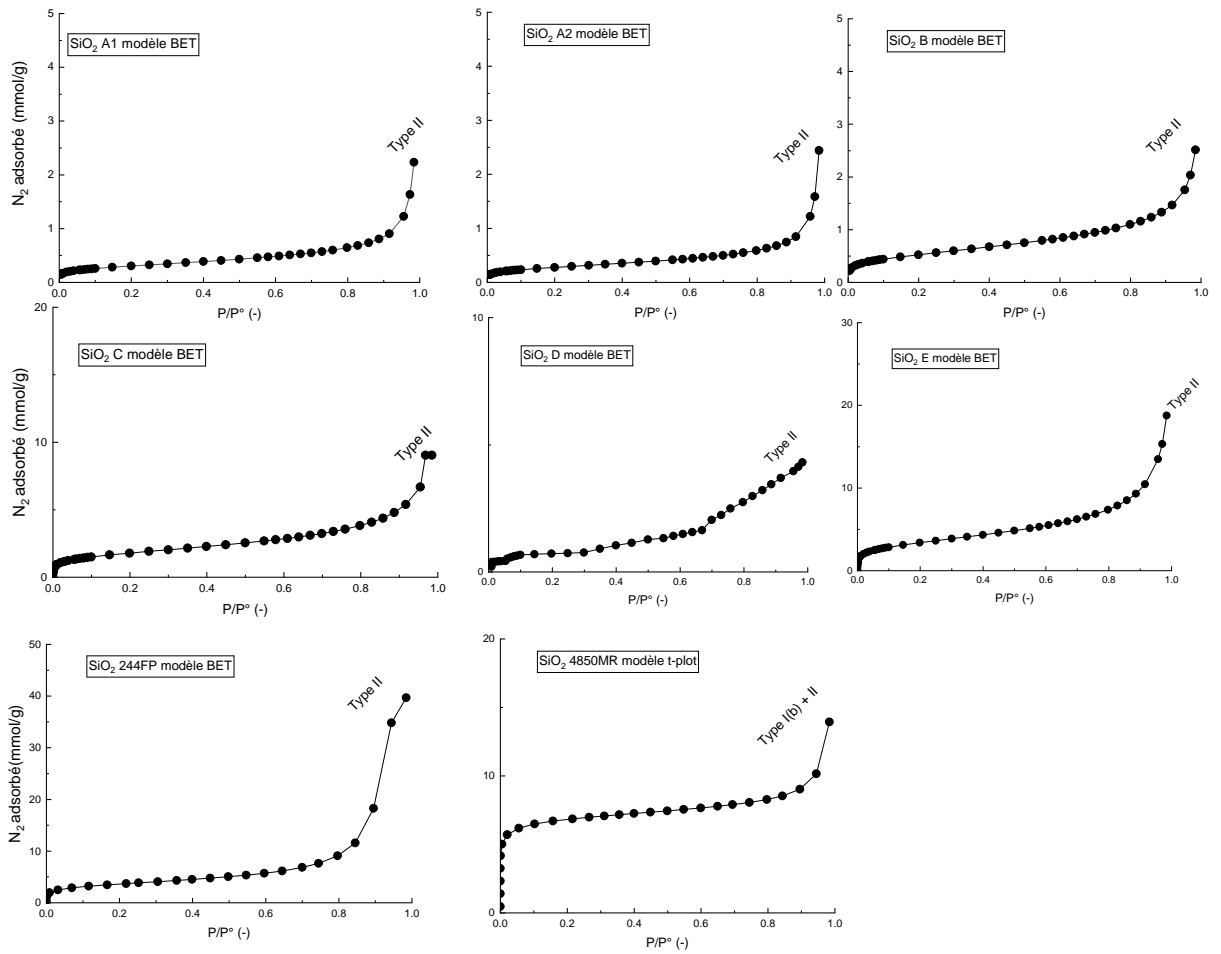


Figure 129 : Isothermes d'adsorption d'azote des poudres de SiO₂ (ENSTIB).

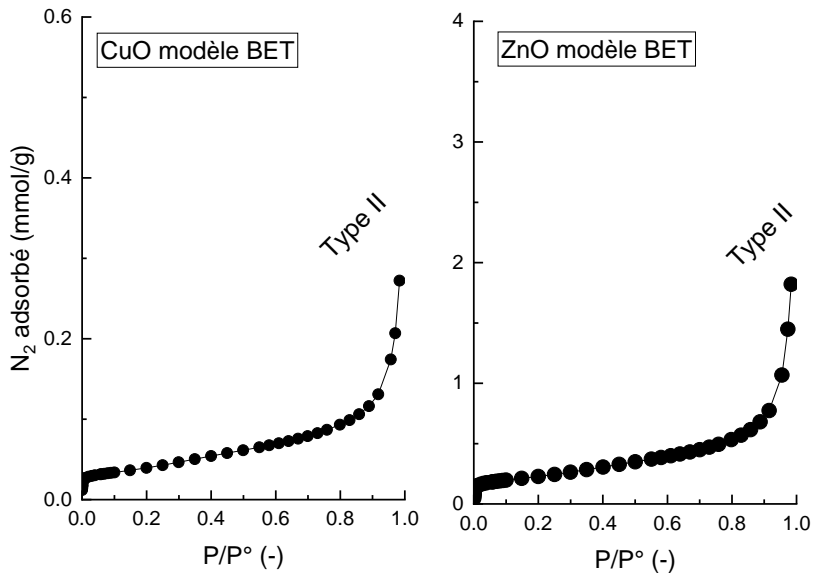


Figure 130 : Isothermes d'adsorption d'azote des poudres de ZnO et CuO (ENSTIB).

Les surfaces spécifiques externes déterminées à partir des modèles BET ou t-plot dans les deux instituts sont indiquées dans le tableau 48.

Tableau 48 : Surfaces spécifiques externes des poudres étudiées obtenues dans les laboratoires de l'ENSTIB et du MADIREL. Les incertitudes de mesures correspondent à un écart-type ($n = 3$).

Poudre	Surface spécifique externe (m ² /g)		Modèle
	ENSTIB	MADIREL	
TiO ₂ A	9.50 ± 0.21	9.60 ± 0.030	BET
TiO ₂ B	34.80 ± 1.75	32.30 ± 0.30	
TiO ₂ C	85.90 ± 0.40	81.40 ± 0.020	
TiO ₂ D	136.70 ± 0.60	131.15 ± 1.90	
TiO ₂ E	142.40 ± 2.80	151.70 ± 3.80	
			t-plot
SiO ₂ A1	25.70 ± 0.20	23.20 ± 0.20	BET
SiO ₂ A2	23.70 ± 0.050	21.55 ± 0.10	
SiO ₂ B	44.05 ± 0.80	42.10 ± 1.10	
SiO ₂ C	152.30 ± 1.35	187.50 ± 0.50	
SiO ₂ D	215.40 ± 0.70	217.70 ± 0.90	
SiO ₂ E	249.75 ± 3.80	245.25 ± 3.50	
SiO ₂ 244FP	142.10 ± 1.4	-	
SiO ₂ 4850MR	92.20 ± 0.35	-	t-plot
ZnO	18.70 ± 0.30	17.90 ± 0.50	BET
CuO	4.60 ± 1.15	4.80 ± 0.40	

D.2. Pycnométrie hélium

Les valeurs des densités des matériaux mesurées par pycnométrie hélium sont présentées dans le tableau 49.

Tableau 49 : Densités des matériaux (g/cm³) obtenues dans les laboratoires Nanostruktur et de l'ENSTIB. Les incertitudes de mesures correspondent à un écart-type ($n = 3$).

Poudre	Nanostruktur	ENSTIB	Théorie
TiO ₂ A	3.866 ± 0.002	3.887 ± 0.001	3.92
TiO ₂ B	4.166 ± 0.003	4.184 ± 0.01	4.17
TiO ₂ C	3.758 ± 0.005	3.7580 ± 0.001	3.92
TiO ₂ D	3.696 ± 0.003	3.687 ± 0.001	
TiO ₂ E	3.557 ± 0.003	3.441 ± 0.01	
SiO ₂ A1	2.252 ± 0.001	2.258 ± 0.001	
SiO ₂ A2	2.255 ± 0.001	2.256 ± 0.001	
SiO ₂ B	2.256 ± 0.007	2.280 ± 0.002	2.20
SiO ₂ C	2.320 ± 0.017	2.327 ± 0.001	
SiO ₂ D	2.034 ± 0.006	2.098 ± 0.001	
SiO ₂ E	2.305 ± 0.008	2.303 ± 0.002	
SiO ₂ 244FP	-	2.170 ± 0.010	
SiO ₂ 4850MR	-	2.071 ± 0.020	
ZnO	5.520 ± 0.007	5.680 ± 0.001	
CuO	6.106 ± 0.011	6.153 ± 0.001	6.31

ANNEXE E

Distributions en taille des particules constituantes des poudres étudiées

Cette annexe présente les histogrammes des distributions en taille des particules et les courbes cumulées obtenues en TEM pour les poudres étudiées dans le travail de thèse (figures 131 et 132). La couleur noire correspond aux populations de particules sphériques tandis que la couleur rouge correspond à la population de particules sous forme de bâtonnets.

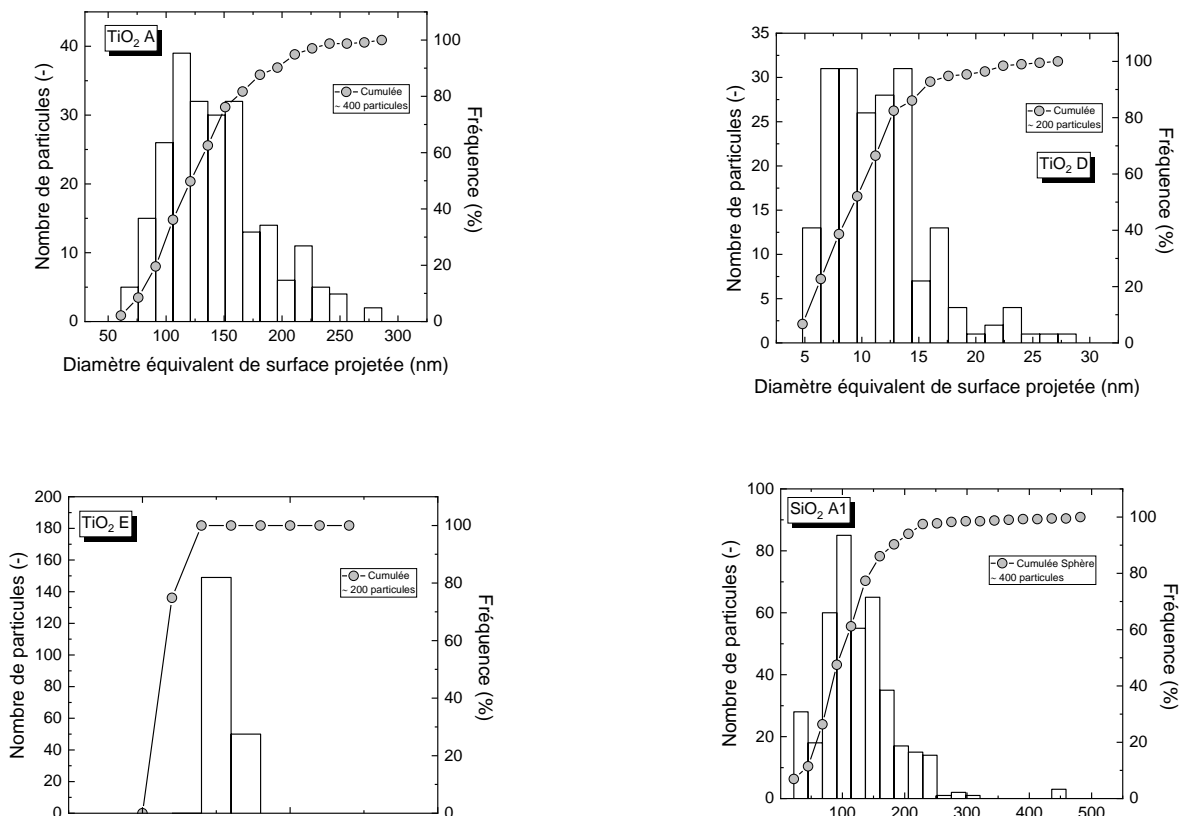


Figure 131 : Histogrammes des distributions en taille et courbes cumulées des particules_(m) constituantes des poudres étudiées (cas des populations sphériques).

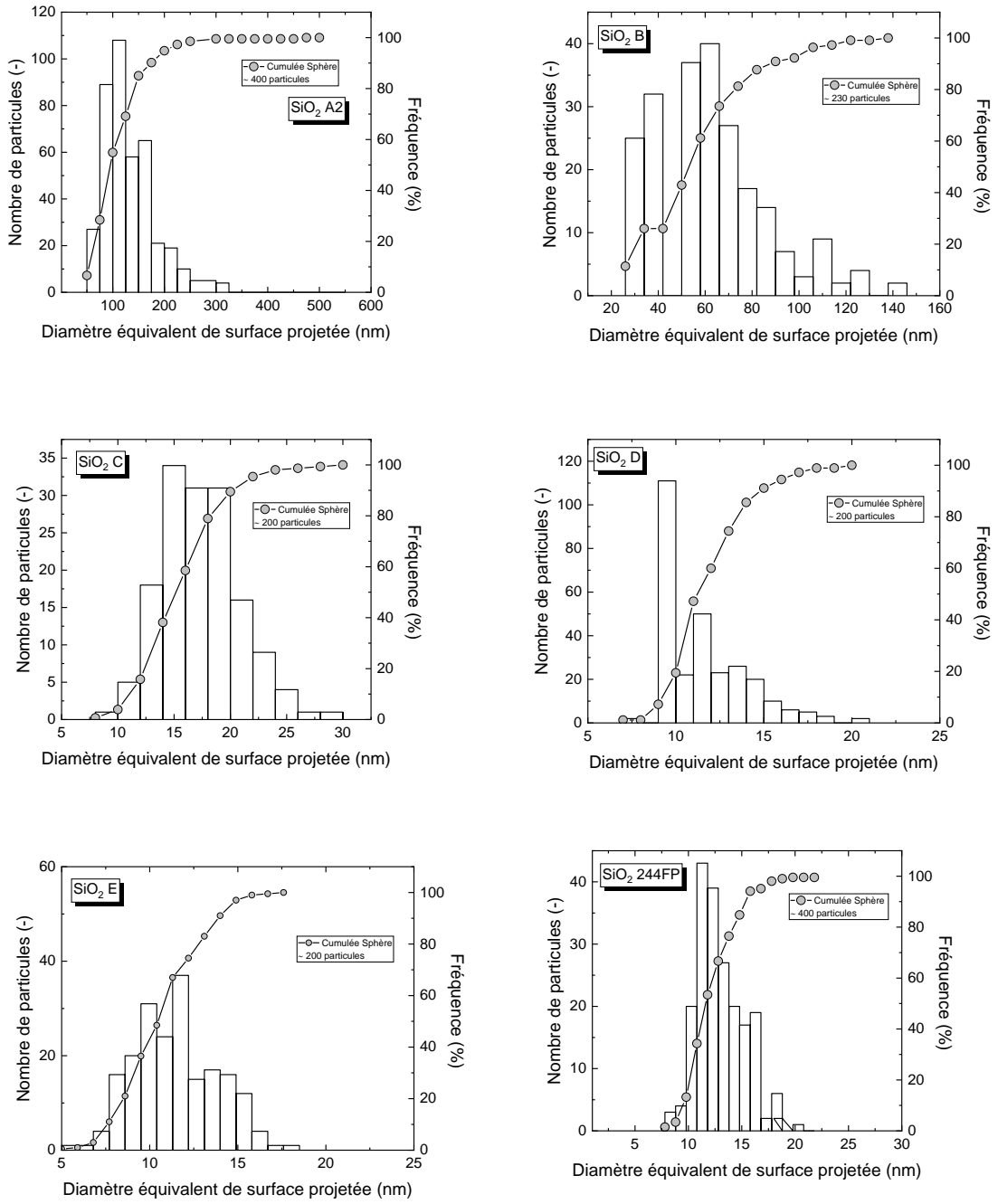
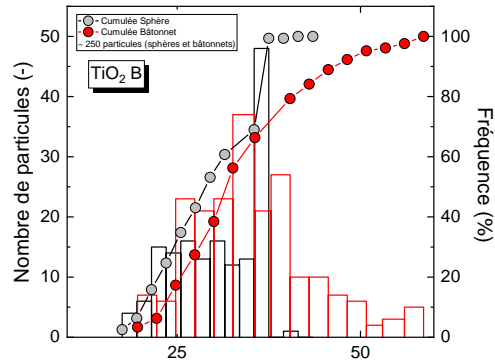
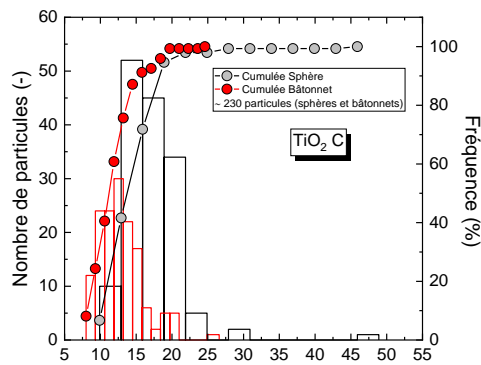


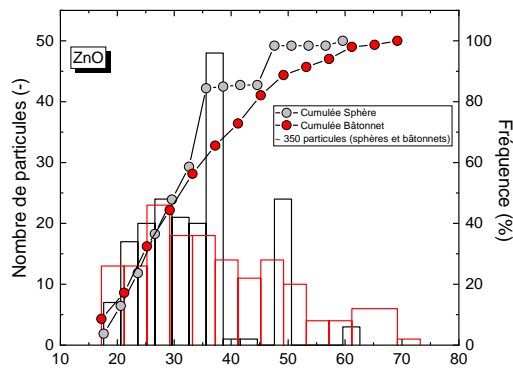
Figure 131 (suite)



Diamètre équivalent de surface projetée (sphère) ou du cylindre (bâtonnet) (nm)

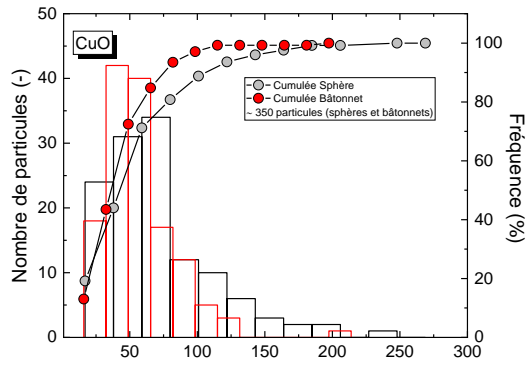


Diamètre équivalent de surface projetée (sphère) ou du cylindre (bâtonnet) (nm)

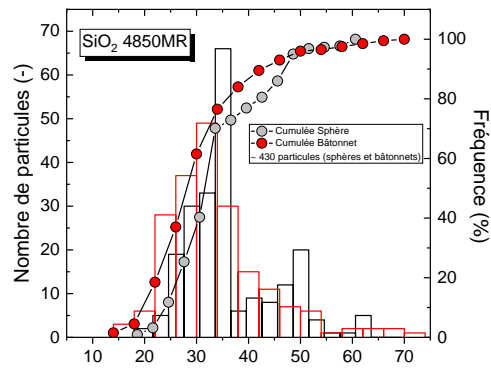


Diamètre équivalent de surface projetée (sphère) ou du cylindre (bâtonnet) (nm)

Figure 132 : Histogrammes des distributions en taille et courbes cumulées des particules constituant les poudres étudiées (cas des populations sphériques et bâtonnets).



Diamètre équivalent de surface projetée (sphère) ou du cylindre (bâtonnet) (nm)



Diamètre équivalent de surface projetée (sphère) ou du cylindre (bâtonnet) (nm)

Figure 132 (suite).

ANNEXE F

Résultats de la caractérisation de la poudre d'argent

La poudre d'argent sélectionnée pour cette étude a engendré de nombreux problèmes pour certaines des méthodes de caractérisation. De plus, en raison de son coût élevé, il n'a pas été possible de commander des quantités suffisantes pour l'ensemble des expérimentations de la thèse, dont l'intercomparaison des méthodes de caractérisation. Le programme thermique pour les analyses du carbone n'a pas pu être mis en œuvre pour l'argent en raison de son bas point de fusion (autour de 850-900°C).

Cette annexe présente les résultats de caractérisation de la poudre d'argent qui ont pu être obtenus dans notre travail.

Les mesures de potentiel zêta ont permis de formuler une suspension colloïdale moyennement stable dans le mélange H₂O/Isopropanol (50/50) (potentiel zêta de -17.5 mV en conditions basiques (pH = 12.4)).

Les caractéristiques physico-chimiques de la poudre d'argent sont présentées dans le tableau 50.

Tableau 50 : Caractéristiques physico-chimiques de la poudre d'argent étudiée dans le travail de thèse.

Teneur en eau (HR83/MA) % poids	Teneur en argent (XRF : LNE) % poids	Traces métalliques (ICP-OES/LNE) % poids	Surface spécifique (JL/ENSTIB) m ² /g	Densité de l'argent (JL/pycnométrie hélium) g/cm ³
1.6 ± 0.01	99%	< LOD	6.66 ± 0.15	8.319 ± 0.01

La DRX a montré que la poudre d'argent était de structure cubique à face centrée (structure attendue pour l'argent) avec cependant 8% d'oxyde Ag₂O qui n'a pas été détecté en XRF. On relève également pour cette poudre un écart important (-22%) par rapport à la valeur théorique concernant la mesure de densité. La densité de l'argent attendue est de 10.5 g/cm³ selon l'Handbook of Chemistry (Edition 2017-2018). Cette différence peut être due à la présence de l'oxyde Ag₂O dans la poudre détecté en DRX, plus léger que l'argent (7.20 g/cm³).

Mentionnons que pour l'adsorption de gaz nous avons dégazé la poudre d'argent sous vide à 60°C, car le programme sélectionné au préalable (200 °C sous vide, un minimum de 24 heures) n'a pas été satisfaisant car la poudre s'est liquéfiée pour ces conditions de dégazage. L'isotherme d'adsorption de l'argent a montré la signature typique d'un matériau non poreux. De plus, la teneur en eau étant faible, l'écart observé par rapport à la théorie sur la mesure de densité par pycnométrie hélium n'est donc probablement pas imputable à une mauvaise préparation de l'échantillon (séchage de la poudre à 60°C, > 12h avant la mesure de densité).

La figure 133 présente une image SEM typique obtenue pour la poudre d'argent.

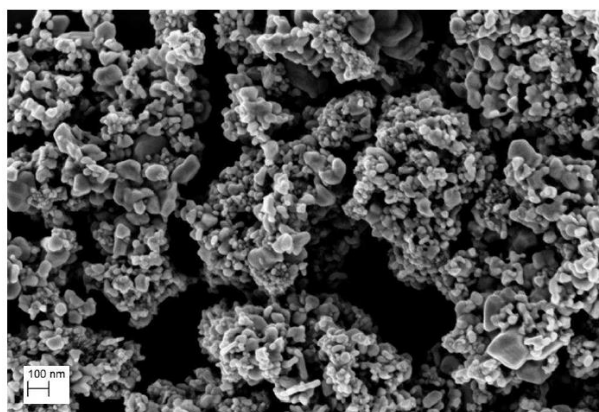


Figure 133 : Image SEM de la poudre d'argent.

Les particules d'argent sont plutôt sphériques avec un diamètre équivalent médian de surface projetée de $21.7 \text{ nm} \pm 2$.

La figure 134 présente l'histogramme de la distribution en taille des particules constituantes d'argent et la distribution cumulée obtenues à partir de l'analyse des images TEM.

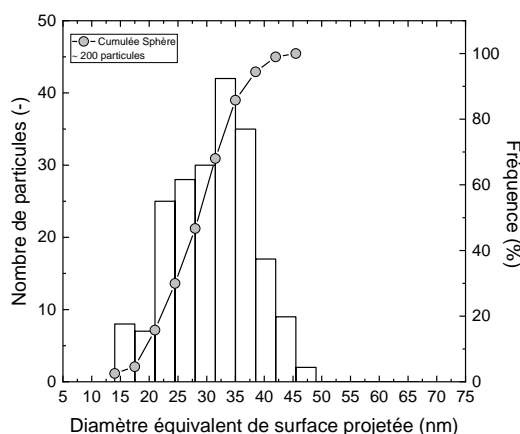


Figure 134 : Histogramme de la distribution en taille des particules constituantes de la poudre d'argent et courbe cumulée.

En TEM, le diamètre équivalent de surface projeté est de $28 \text{ nm} \pm 8$. La poudre d'argent est donc un nanomatériau sur la base des résultats TEM et SEM.

Concernant la VSSA de la poudre d'argent, cette dernière est de $55 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ sur la base des résultats de surface spécifique externe et de densité. Avec notre approche proposée, la VSSA ne permet pas de déterminer le caractère nanométrique de cette poudre et la distribution en taille des particules doit donc être utilisée pour le repérage définitif.

ANNEXE G

Estimation des dépôts dans les lignes d'échantillonnage A et B du banc d'essai Vortex Shaker et impact sur les indices de pulvéulence

Une fois l'aérosol émis dans le cylindre, celui-ci est transporté par l'écoulement d'air (au débit de 4.2 l/min) jusqu'aux différents points de prélèvement (c'est-à-dire, le filtre de collecte du cyclone et la grille TEM positionnée au sein du dispositif MPS) ou de mesure (c'est-à-dire, à l'entrée du CNC et de l'ELPI).

Le dépôt des particules lors du transport est un élément que nous avons souhaité évaluer, de sorte de connaître les biais éventuels par rapport à la fraction de l'aérosol visée (fraction alvéolaire). Cette évaluation a été réalisée par calcul à l'aide de modèles semi-empiriques de référence issus de la littérature [261]. L'évaluation expérimentale aurait été plus adéquate mais celle-ci n'a pu être réalisée en raison de la difficulté de mise en œuvre et du temps imparti. Néanmoins, dans nos calculs nous avons considéré la courbe expérimentale du cyclone GK 2.69 obtenus par Lee *et al.* [127].

Les différents principes physiques retenus dans les calculs sont : la sédimentation, la diffusion brownienne et turbulente, l'inertie.

La figure 135 montrent les résultats de nos calculs pour d'une part, ce qui relève du prélèvement (P), et d'autre part, ce qui relève des mesures en temps réel (M) en comparaison de la courbe conventionnelle de la fraction alvéolaire.

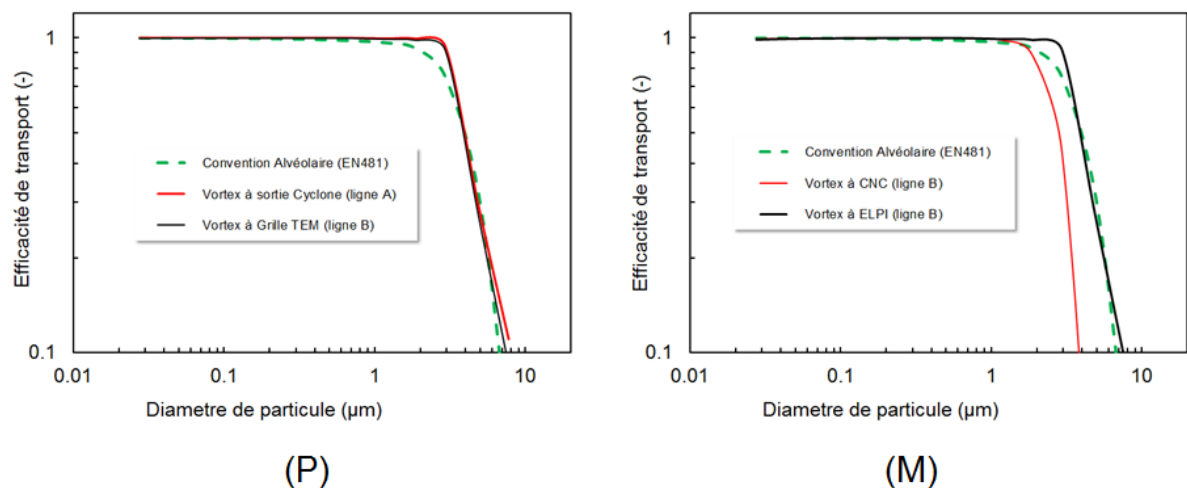


Figure 135 : Efficacités de transport des particules dans les différentes lignes pour prélèvement (P) et mesure en temps réel (M) et courbe conventionnelle de la fraction alvéolaire (EN 481). Calculs effectués à l'aide de modèles semi-empiriques dans l'hypothèse particules sphériques de densité unitaire.

On observe que pour les lignes de prélèvement (P), les courbes sont proches les unes des autres, ce qui nous conduit à faire l'hypothèse que les aérosols aux deux points de prélèvement sont équivalents. En ce qui concerne la ligne de mesure vers l'ELPI, elle suit la convention alvéolaire. Concernant la ligne du CNC, l'écart est dû à la présence du cyclone en entrée (diamètre de coupure 2.9 μm).

Sur la base de ces courbes, nous avons calculé l'impact sur les indices de pulvéulence en nombre et en masse. Cet impact étant fonction de la granulométrie de l'aérosol, nous avons considéré deux granulométries extrêmes issues de nos expériences, correspondant au cas du TiO_2E et de la SiO_2D .

Les résultats de nos calculs sont présentés dans le tableau 51. Ils indiquent que les biais restent en valeur absolue inférieurs à ~ 30%.

Tableau 51 : Biais obtenus sur les valeurs des indices de pulvéulence en nombre et en masse pour deux matériaux tenant compte du dépôt des particules dans les lignes d'échantillonnage par rapport aux indices obtenus sans la prise en compte du dépôt.

Matériau	Biais (DI_N) (%)	Biais (DI_M) (%)
TiO_2E	-33	+26
SiO_2D	-2	+24

Sur la base de ces résultats, il nous semble raisonnable de ne pas effectuer de corrections sur les indices étant donné que les biais calculés peuvent être considérés comme faibles compte tenues des expérimentations mises en œuvre (cas des poudres). Par ailleurs, la correction sur les indices nécessiterait de connaître la granulométrie de chacun des aérosols, ce qui en pratique ne serait pas faisable. Enfin, nous rappelons que l'évaluation réalisée ici repose sur la mise en œuvre de modèles semi-empiriques, certes reconnus, mais dont la fiabilité sur les configurations de notre banc d'essai n'est finalement pas connue.

ANNEXE H

Distributions granulométriques en nombre des aérosols de poudres non conditionnées

Les figures 136 à 139 représentent les distributions granulométriques des aérosols de poudres non conditionnées générés avec le vortex shaker dans la configuration temps réel.

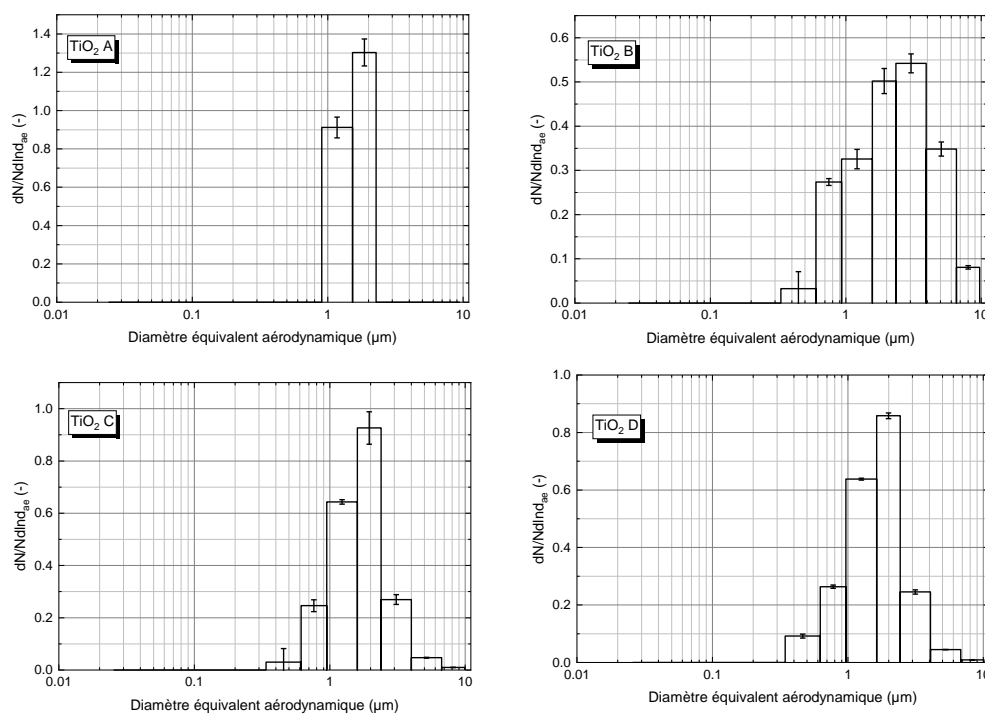


Figure 136 : Distributions granulométriques en nombre des aérosols de poudres non conditionnées de TiO₂ A, B, C et D avec la méthode VS (humidité relative de l'air 50%, instrument ELPI). Les barres d'erreurs indiquent un écart-type sur l'étage (n = 3).

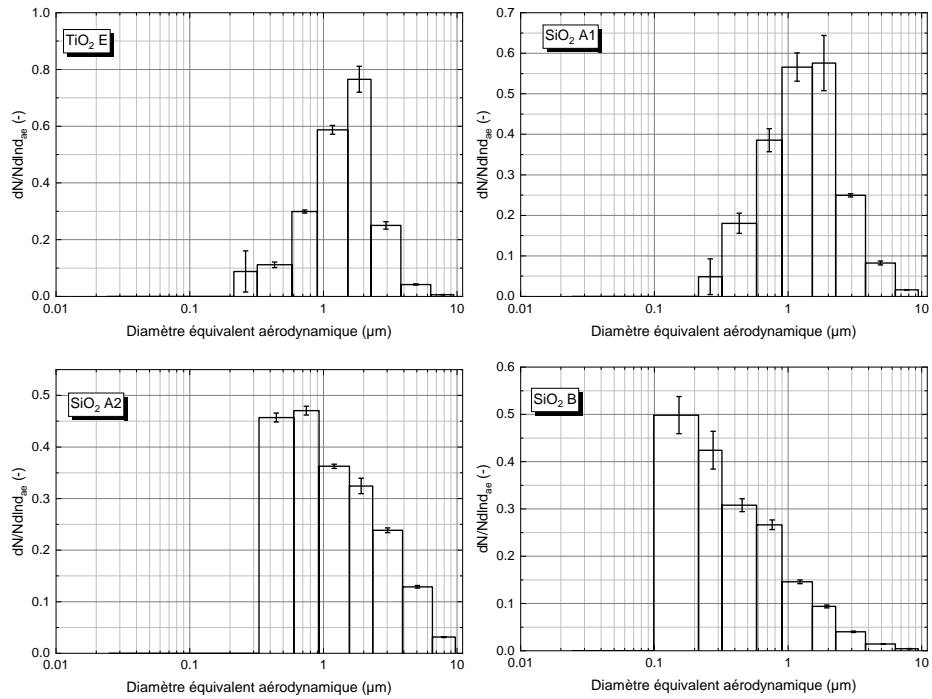


Figure 137 : Distributions granulométriques en nombre des aérosols de poudres non conditionnées de $\text{TiO}_2 \text{ E}$, $\text{SiO}_2 \text{ A1}$, A2 , et B avec la méthode VS (humidité relative de l'air 50%, instrument ELPI). Les barres d'erreurs indiquent un écart-type sur l'étage ($n = 3$).

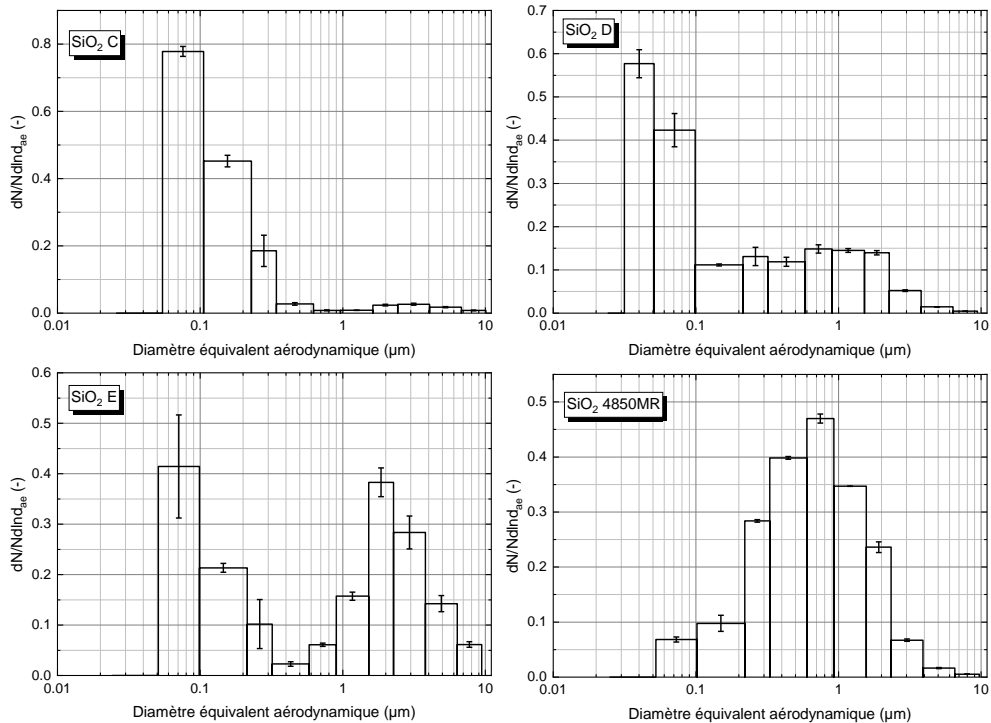


Figure 138 : Distributions granulométriques en nombre des aérosols de poudres non conditionnées de $\text{SiO}_2 \text{ C}$, D , E et 4850MR avec la méthode VS (humidité relative de l'air 50%, instrument ELPI). Les barres d'erreurs indiquent un écart-type sur l'étage ($n = 3$).

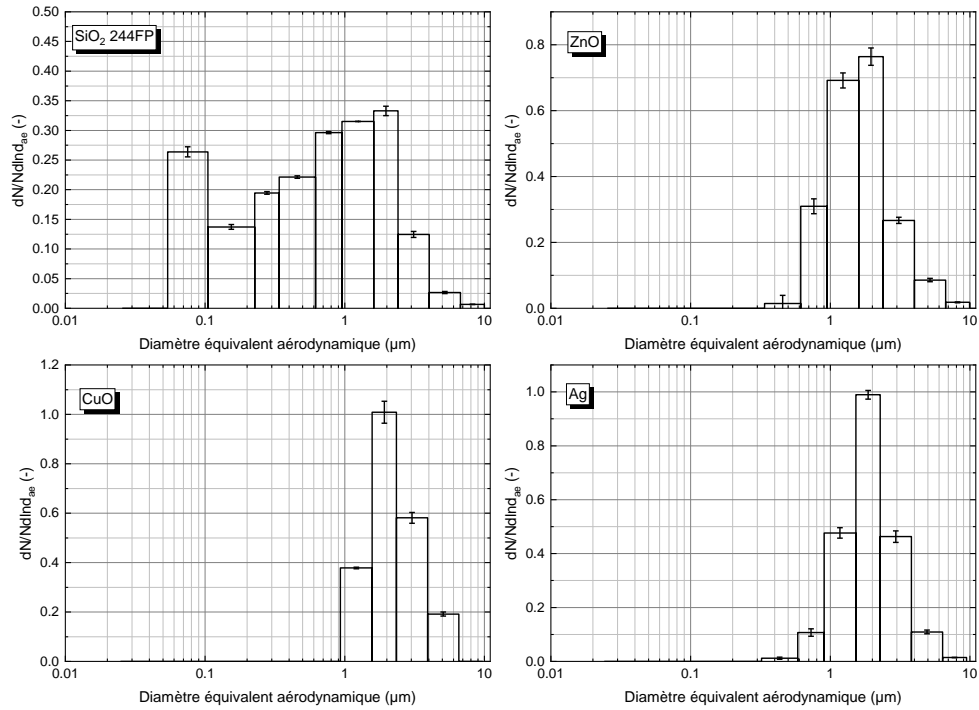


Figure 139 : Distributions granulométriques en nombre des aérosols de poudres non conditionnées de SiO₂ 244FP, ZnO, CuO et Ag avec la méthode VS (humidité relative de l'air 50%, instrument ELPI). Le barres d'erreurs indiquent un écart-type sur l'étage (n = 3).

Références

- [1] ISO/TS 80004-1:1 2015 (F) (2015) Nanotechnologies-Vocabulaire-Partie 1: Termes « cœur », 17 p.
- [2] Hansen. S.F, Larsen. B.H, Olsen. S.I, Anders. B (2007) Categorization framework to aid hazard identification of nanomaterials, *Nanotoxicology*, 1 (3), 243-250.
- [3] Hackley. V.A and Ferraris. C.F (2011) *The Use of Nomenclature in Dispersion Science and Technology, Practical Guide*, 72 p.
- [4] Nichols. G, Byard. S, Bloxham. M.J, Botterill. J, Dawson. N.J, Dennis. A, et al. (2002) A review of the terms agglomerate and aggregate with a recommendation for nomenclature used in powder and particle characterization, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 91 (10), 2003-2019.
- [5] Rouquerol. F, Luciani. L, Llewellyn. P.L, Denoyel. R, Rouquerol. J (2003) Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, *Techniques de l'ingénieur*, TIB534DUO (p 1 050).
- [6] Gaffet. E et Le Caër. G (2006) Chapitre 19, Broyage Mécanique, dans : *Les nanosciences, Volume 2, Nanomatériaux et nanochimie, Collection Echelles*, Belin, p 437-453.
- [7] Burmeister. C.F and Kwade. A (2013) Process engineering with planetary ball mills, *Chemical Society Reviews*, 42 (18), 7660-7667.
- [8] Champion. Y (2006) Chapitre 16, Phase gazeuse et nanopoudres, dans : *Les nanosciences, Volume 2, Nanomatériaux et nanochimie, Collection Echelles*, Belin, p 382-411.
- [9] Haussonne. J-M, Barton. J.L, Bowen. P, Carry. C.P (2005) Chapitre 2, Elaboration et fabrication des céramiques, dans : *Traité des Matériaux, Volume 16, Céramiques et Verres : Principes et techniques d'élaboration*, Presses Polytechniques Universitaires Romandes, p 81-126.
- [10] Danks. A.E, Hall. S.R, Schnepf. Z (2016) The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis, *Materials Horizons*, 3 (2), 91-112.
- [11] Laurent. C (2006) Chapitre 17, Préparation des poudres nanocomposites par réaction gaz-solide et par précipitation, dans : *Les nanosciences, Volume 2, Nanomatériaux et nanochimie, Collection Echelles*, Belin, p 412-422.
- [12] Coudun. C, Amblard. E, Guihaumé. J, Hocheplé. J-F (2007) Nanostructured particles by controlled precipitation techniques: Example of nickel and cobalt hydroxides, *Catalysis Today*, 124 (1-2), 49-54.

- [13] Bertolini. J-C et Rousset. J-L (2006) Chapitre 10, Réactivité des nanoparticules métalliques, dans : Les nanosciences, Volume 2, Nanomatériaux et nanochimie, Collection Echelles, Belin, p 278-301.
- [14] Chuto. G et Chaumet-Riffaud. P (2010) Les nanoparticules, Médecine Nucléaire, 34 (6), 370-6.
- [15] Rouxel. T (2006) Chapitre 9, Superélasticité, dans : Les nanosciences, Volume 2, Nanomatériaux et nanochimie, Collection Echelles, Belin, p 267-277.
- [16] Tromas. C, Verdier. M, Fivel. M, Aubert. P, Labdi. S, Feng. Z-Q et al. (2006) Chapitre 8, Propriétés mécaniques et nanomécaniques, dans Les nanosciences, Volume 2, Nanomatériaux et nanochimie, Collection Echelles, Belin, p 231-266.
- [17] Costa. P (2001) Nanomatériaux : Propriétés et applications, Techniques de l'ingénieur Nanomatériaux, TIB635DUO (nm3011).
- [18] INRS (2014) Aide au repérage des nanomatériaux en entreprise, ED 6174.
- [19] Hansen. S.F, Heggelund. LR, Revilla Besora. P, Mackevica. A, Boldrin. A, Baun. A (2016) Nanoproducts - what is actually available to European consumers?, Environmental Science: Nano, 3 (1), 169-80.
- [20] Tsuzuki. T (2009) Commercial scale production of inorganic nanoparticles, International Journal of Nanotechnology, 2009, 6, 567-78.
- [21] Peters. R.J.B, Bouwmeester. H, Gottardo. S, Amenta. V, Arena. M, Brandhoff. P, et al. (2016) Nanomaterials for products and application in agriculture, feed and food, Trends in Food Science & Technology, 54, 155-64.
- [22] Roco. M.C (2011) The long view of nanotechnology development: the National Nanotechnology Initiative at 10 years, Journal of Nanoparticle Research, 13 (2), 427-45.
- [23] INRS (2015) Les nanomatériaux manufacturés à l'horizon 2030 en France, Rapport technique INRS, 273 p.
- [24] Oberdörster. G, Stone. V, Donaldson. K (2007) Toxicology of nanoparticles: A historical perspective, Nanotoxicology, 1 (1), 2-25.
- [25] Kahru. A and Dubourguier. H-C (2010) From ecotoxicology to nanoecotoxicology, Toxicology, 269 (2) 105-119.
- [26] Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie (2015) Éléments issus des déclarations des substances à l'état nanoparticulaire, Rapport d'étude 2015, 184 p.
- [27] Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie (2016) Éléments issus des déclarations des substances à l'état nanoparticulaire, Rapport d'étude 2016, 72 p.
- [28] Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire (2017) Éléments issus des déclarations des substances à l'état nanoparticulaire, Rapport d'étude 2017, 317 p.
- [29] CIPR (1994) Publication 66: Human respiratory tract model for radiological protection, Oxford Pergamon.

- [30] Colognato. R, Park. M.V.D.Z, Wick. P, De Leong. W.H (2012) Chapter 1, Interactions with the human body, in: Adverse effects of engineered nanomaterials: exposure, toxicology and impact on human health, Academic Press, p 3-24.
- [31] Buzea. C, Pacheco. I.I, Robbie. K (2007) Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity, *Biointerphases American Vacuum Society*, 2 (4), MR17-MR71.
- [32] Ellenbecker. M.J and Tsai. C.S-J (2015) Chapter 5, Current knowledge on the toxicity of nanoparticles, in: Exposure assessment and safety considerations for working with engineered nanoparticles, Wiley & Sons, p 51-62.
- [33] Reidy. B, Haase. A, Luch. A, Dawson. K, Lynch. I (2013) Mechanisms of Silver Nanoparticle Release, Transformation and Toxicity: A Critical Review of Current Knowledge and Recommendations for Future Studies and Applications, *Materials*, 6 (6), 2295.
- [34] NIOSH (2011) Occupational exposure to titanium dioxide, *Current intelligence bulletin*, n°63, 119 p.
- [35] Schmid. O and Stoeger. T (2016) Surface area is the biologically most effective dose metric for acute nanoparticle toxicity in the lung, *Journal of Aerosol Science*, 99, 133-143.
- [36] Fröhlich. E and Salar-Behzadi. S (2014) Toxicological Assessment of Inhaled Nanoparticles: Role of in Vivo, ex Vivo, in Vitro, and in Silico Studies, *International Journal of Molecular Sciences*, 61 (1), 4795.
- [37] Guseva Canu. I, Jezewski-Serra. D, Delabre. L, Ducamp. S, Iwatsubo. Y, Audignon-Durand. S et al. (2017) Qualitative and Semiquantitative Assessment of Exposure to Engineered Nanomaterials within the French EpiNano Program: Inter and Intramethod Reliability Study, *Annals of Work Exposures and Health*, 61 (1), 87-97.
- [38] Schneider. T, Brouwer. D.H, Koponen. I.K, Jensen. K.A, Fransman. W, Van Duuren-Stuurman et al. (2010) Conceptual model for assessment of inhalation exposure to manufactured nanoparticles, *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 21, 450-463.
- [39] Kuijpers. E, Bekker. C, Brouwer. D.H, le Feber. M, W. Fransman. W (2017) Understanding workers' exposure: Systematic review and data-analysis of emission potential for NOAAs, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 14 (5), 349-359.
- [40] Bekker. C, Kuijpers. E, Brouwer. D.H, Vermeulen. R, Fransman. W (2015) Occupational Exposure to Nano-Objects and Their Agglomerates and Aggregates Across Various Life Cycle Stages; A Broad-Scale Exposure Study, *Annals of Occupational Hygiene*, 59 (6), 681-704.
- [41] Brouwer. D.H (2010) Exposure to manufactured nanoparticles in different workplaces, *Toxicology*, 269, 120-127.

- [42] Debia. M, Bakhiyi. B, Ostiguy. C, Verbeek. J.H, Brouwer. D.H, Murashov. V. (2016) A Systematic Review of Reported Exposure to Engineered Nanomaterials, *Annals of Occupational Hygiene*, 60 (8), 916-35.
- [43] Ding. Y, Kuhlbusch. T.A.J, Van Tongeren. M, Jiménez. A.S, Tuinman. I, Chen. R, et al. (2017) Airborne engineered nanomaterials in the workplace—a review of release and worker exposure during nanomaterial production and handling processes, *Journal of Hazardous Materials*, 322, Part A, 17-28.
- [44] Zimmermann. E, Derrough. S, Locatelli. D, Durand. C, Fromaget. J.L, Lefranc. E, et al. (2012) Results of potential exposure assessments during the maintenance and cleanout of deposition equipment, *Journal of Nanoparticle Research*, 14 (10), 1-17.
- [45] Kuhlbusch. T.A.J, Asbach. C, Fissan. H, Gohler. D, Stintz. M (2011) Nanoparticle exposure at nanotechnology workplaces: A review, *Particle and Fibre Toxicology*, 8 (1), 22.
- [46] Honnert.B and Grzebyk. M (2014) Manufactured Nano-objects: An Occupational Survey in Five Industries in France, *The Annals of Occupational Hygiene*, 58 (1),121-35.
- [47] INRS (2012) Les nanomatériaux : Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, ED 6050.
- [48] ISO/TS 12901-2:2014 (2014) Nanotechnologies - Occupational risk management applied to engineered nanomaterials - Part 2: Use of the control banding approach, 31 p.
- [49] Dunn. K.H, Eastlake. A.C, Story. M, Kuempel. E.D (2018) Control Banding Tools for Engineered Nanoparticles: What the Practitioner Needs to Know, *Annals of Work Exposures and Health*, 62 (3), 362-388.
- [50] Liguori. B, Hansen. S.F, Baun. A, Jensen. K.A (2016) Control banding tools for occupational exposure assessment of nanomaterials — Ready for use in a regulatory context?, *NanoImpact*, 2, 1-17.
- [51] Sánchez Jiménez. A, Varet. J, Poland. C, Fern. G.J, Hankin. S.M, Van Tongeren. M (2016) A comparison of control banding tools for nanomaterials, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 13 (12), 936-49.
- [52] Van Duuren-Stuurman. B, Vink. S.R, Verbist. K.J.M, Heussen. H.G.A, Brouwer. D.H, Kroese. D.E.D et al. (2012) Stoffenmanager Nano Version 1.0: A Web-Based Tool for Risk Prioritization of Airborne Manufactured Nano Objects, *The Annals of Occupational Hygiene*, 56 (5), 525-41.
- [53] Rauscher. H, Roebben. G, Amenta. V, Boix Sanfeliu. A, L. Calzolari, H. Emons, et al. (2014) Towards a review of the EC Recommendation for a definition of the term "nanomaterial" Part 1: Compilation of information concerning the experience with the definition, Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection, 288 p.

- [54] Boverhof. D.R, Bramante. C.M, Butala. J.H, Clancy. S.F, Lafranconi. M, West. J, et al. (2015) Comparative assessment of nanomaterial definitions and safety evaluation considerations, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 73 (1), 137-50.
- [55] European Commission (2011) Commission recommendation of 18 October 2011 on the definition of nanomaterial, *Official Journal of European Union*, L275 (38), 38–40.
- [56] Ansell. J, Bronaugh. R, Carter. L.K, Chaudhry. Q, Lafranconi. M, Nishimura. T, et al. (2014) Report of the ICCR Joint Ad Hoc Working Group on Nanotechnology in Cosmetic Products: Criteria and Methods of Detection, Toronto Canada, 20 p.
- [57] US EPA, (2014) Chemical substances when manufactured or processed as nanoscale materials, TSCA reporting and record keeping requirements, *Fed. Regist.* 80 (65), 18330e18342.
- [58] ICCA (2010) Core Elements of a Regulatory Definition of Manufactured Nanomaterials.
- [59] VCI (2010) VCI position on the definition of the term nanomaterial for use in regulations laying down provisions on substances, Frankfurt Germany, 3 February 2010.
- [60] Taiwan (2012) Guidance for Supplementary Existing Chemical Substance Nomination (SECN), first edition, Taiwan Council of Labor Affairs.
- consultation opinion, 6 July 2010, 43 p.
- [61] Auffan. M, Rose. J, Bottero. J-Y, Lowry. G.V, Jolivet. J-P, Wiesner. M.R (2009) Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective, *Nature Nanotechnology*, 4, 634.
- [62] SCENIHR (2010) Scientific basis for the definition of the term “nanomaterial”, Pre-consultation opinion, http://ec.europa.eu/health/ph_risk/risk_en.htm, 43 p.
- [63] Kreyling. W.G, Semmler-Behnke. M, Chaudhry. Q (2010) A complementary definition of nanomaterial, *Nano Today*, 5.
- [64] Lecloux. A.J (2015) Discussion about the use of the volume-specific surface area (VSSA) as criteria to identify nanomaterials according to the EU definition, *Journal of Nanoparticle Research*, 17 (11), 447.
- [65] Roebben. G, Rauscher. H, Amenta. V, Aschberger. K, Sanfeliu. AB, Calzolari. L, et al. (2014) Towards a review of the EC Recommendation for a definition of the term "nanomaterial", Part 2, Assessment of collected information concerning the experience with the definition, European Commission, Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection, 83 p.
- [66] Rauscher. H. Roebben. G, Sanfeliu. A.B, Emons. H, Gibson. N, Koeber. R et al. (2015) Towards a review of the EC Recommendation for a definition of the term “nanomaterial”, Part 3, Scientific-technical evaluation of options to clarify the definition and to facilitate its implementation, European Commission, Joint Research Centre Institute for Health and Consumer Protection, 34 p.

- [67] Gibson. N, Rauscher. H, Roebben. G (2016) Comments on the article by A. J. Lecloux (J Nanopart Res (2015) 17:447) regarding the use of volume-specific surface area (VSSA) to classify nanomaterials, Journal of Nanoparticle Research, 18 (8), 250.
- [68] Lecloux. A.J, (2016) Answer to the comments made by N. Gibson, H. Rauscher and G. Roebben on the article by A.J. Lecloux (J Nanopart Res (2015) 17:447) regarding the use of the volume-specific surface area (VSSA) to classify nanomaterials, Journal of Nanoparticle Research, 18 (8), 251.
- [69] Gao. X and Lowry. G.V (2018) Progress towards standardized and validated characterizations for measuring physicochemical properties of manufactured nanomaterials relevant to nano health and safety risks, NanoImpact, 9 (Supplement C),14-30.
- [70] S. Weigel, P. Müller, K. Löschner, Hodoroaba. V-D, M. Stintz, F. von der Kammer et al. (2016) NanoDefine - An integrated analytical approach to implement the EC definition of nanomaterial, International Congress on Particle Technology, Nuremberg.
- [71] Hodoroaba. V-D. and Mielke. J (2014) Techniques evaluation report for selection of characterisation methods, NanoDefine Technical Report D3.1, NanoDefine Consortium, Wageningen.
- [72] Babick. F, Mielke. J, Wohlleben. W, Weigel. S, Hodoroaba. V-D (2016) How reliably can a material be classified as a nanomaterial? Available particle-sizing techniques at work, Journal of Nanoparticle Research, 18 (6), 158.
- [73] Wohlleben. W, Mielke. J, Bianchin. A, Ghanem. A, Freiburger. H, Rauscher. H, et al. (2017) Reliable nanomaterial classification of powders using the volume-specific surface area method, Journal of Nanoparticle Research, 19 (2), 61.
- [74] Rouquerol. J (1990) L'état solide poreux ou divisé: un état particulier de la matière, Impact: Science et Société, 157, 5-16.
- [75] Thommes. M, Kaneko. K, Neimark. A.V, Olivier James. P, Rodriguez-Reinoso. F, Rouquerol. J, et al. (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure and Applied Chemistry, p. 1051.
- [76] Brunauer. S, Emmet. P.H, Teller. E (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers, Journal of the American Chemical Society, 60 (2), 309-319.
- [77] Lippens. B.C and de Boer. J.H (1965) Studies on pore systems in catalysts: V. The t method. Journal of Catalysis, 4 (3), 319-323.
- [78] Sing. K.S.W, Rouquerol. F, Llewellyn. P.L, Rouquerol. J. 9 (2014) Chapter 9, Assessment of Microporosity, in: Adsorption by Powders and Porous Solids, Oxford: Academic Press, p. 303-320.
- [79] Rouquerol. J, Llewellyn. P.L, Rouquerol. F (2007) Is the bet equation applicable to microporous adsorbents? Studies in Surface Science and Catalysis, 160, 49-56.

- [80] Harkins. W.D and Jura. G (1944) Surfaces of Solids. XII, An Absolute Method for the Determination of the Area of a Finely Divided Crystalline Solid, *Journal of the American Chemical Society*, 66 (8):1362-1366.
- [81] Tantra. R, Jarman. J.C, Robinson. K.N (2016), Chapter 7: Surface area, in: *Nanomaterial characterization: an introduction*, Wiley & Sons, p 133-151.
- [82] Cooper C.L, Cosgrove. T, J. van Duijneveldt. J.S, Murray. M, Prescott. S.W (2013) The use of solvent relaxation NMR to study colloidal suspensions, *Soft Matter*, 9, 7211-7228.
- [83] Fairhurst. D, Cosgrove. T, Prescott. S.W (2016) Relaxation NMR as a tool to study the dispersion and formulation behavior of nanostructured carbon materials, *Magnetic Resonance in Chemistry*, 54 (6), 521-6.
- [84] Zhang. L.W, Li. H, Chen. F.Y, Zhang. D, Wu. M, Pan. B, et al. (2017) New insights provided by solvent relaxation NMR-measured surface area in liquids to explain phenolics sorption on silica nanoparticles, *Environmental Science: Nano*, 4 (3), 577-84.
- [85] Bau. S, Witschger. O, Gensdarmes. F, Rastoix. O, Thomas. D (2010) A TEM-based method as an alternative to the BET method for measuring off-line the specific surface area of nanoaerosols, *Powder Technology*, 200, 190-201.
- [86] Lowell. S, Shields. J.E, Thomas. M.A, Thommes.M (2004) Chapter 19, Density Measurement, in: *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, Media SSB, p 326-338.
- [87] Semel. F.J, Lados. D.A (2006) Porosity analysis of PM materials by helium pycnometry, *Powder Metallurgy*, 49 (2), 173-82.
- [88] Couto. H.J.B, Braga. P.F.A, França. S.C.A (2012) Use of gas pycnometry for estimating the iron content in mineral samples, *Minerals Engineering*, 39, 45-7.
- [89] Mergia. K, Stefanopoulos. K.L, Ordás. N, García-Rosales. C (2010) A comparative study of the porosity of doped graphites by small angle neutron scattering, nitrogen adsorption and helium pycnometry, *Microporous and Mesoporous Materials*, 134 (1–3), 141-9.
- [90] Dral. A.P and Elshof J.E (2018) Analyzing microporosity with vapor thermogravimetry and gas pycnometry, *Microporous and Mesoporous Materials*, 258 (Supplement C), 197-204.
- [91] Kulkarni. P, Baron. P.A, Willeke. K (2011) Chapter 1, Introduction to Aerosol Characterization, in *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, Third Edition, Wiley & Sons, p 1-13.
- [92] Kulkarni. P, Baron. P.A, Willeke. K (2011) *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, Third Edition, Wiley & Sons, 900 p.
- [93] Willeke. K (1980) *Generation of Aerosols and Facilities for Exposure Experiments*, Ann Arbor Science Publishers, 595 p.
- [94] Vincent. J.H (1989) *Aerosol sampling, science and practice*, Wiley & Sons, 390 p.

- [95] Boulaud. D et Renoux. A (1998) Les aérosols : Physique et métrologie, Tec & Doc Lavoisier, 301 p.
- [96] CEN, EN 481 (X43-276) (F) (1993) Atmosphères des lieux de travail-Définitions des fractions de taille pour le mesurage des particules en suspension dans l'air, 11 p.
- [97] Lidén. G (2006) Dustiness Testing of Materials Handled at Workplaces, *Annals of Occupational Hygiene*, 50 (5), 437-439.
- [98] CEN, EN 15051-1 (2013) Workplace exposure - Measurement of the dustiness of bulk materials - Part 1: Requirements and choice of test methods, 16 p.
- [99] CEN, EN 15051-2 (2013) Workplace exposure - Measurement of the dustiness of bulk materials - Part 2: Rotating drum method, 12 p.
- [100] CEN, EN 15051-3 (2013) Workplace exposure - Measurement of the dustiness of bulk materials - Part 3: Continuous drop method, 12 p.
- [101] Levin. M, Koponen. I.K, Jensen. K.A (2014) Exposure Assessment of Four Pharmaceutical Powders Based on Dustiness and Evaluation of Damaged HEPA Filters, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 11 (3), 165-177.
- [102] Schneider. T and Jensen. K.A (2008) Combined Single-Drop and Rotating Drum Dustiness Test of Fine to Nanosize Powders Using a Small Drum, *Annals of Occupational Hygiene*, 52 (1), 23-34.
- [103] Evans. D.E, Turkevich. L.A, Roettgers. C.T, Deye. G.J, Baron. P.A (2013) Dustiness of Fine and Nanoscale Powders, *Annals of Occupational Hygiene*, 57 (2), 261-277.
- [104] O'Shaughnessy. P.T, Kang. M, Ellickson. D (2012) A novel device for measuring respirable dustiness using low-mass powder samples, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 9 (3), 129-139.
- [105] Witschger. O, Bianchi. B, Bau. S, Levin. M, Koponen. I.K, Jensen. K.A (2012) Key intrinsic physico-chemical characteristics of NANOGENOTOX Nanomaterials, Deliverable 4.6: Dustiness of NANOGENOTOX Nanomaterials using the NRCWE small rotating drum and the INRS vortex shaker, ANSES.
- [106] Tsai. C.J, Huang. C.Y, Chen. S.C, Ho. C.E, Huang. C.H, Chen. C.W et al. (2011) Exposure assessment of nano-sized and respirable particles at different workplaces, *Journal of Nanoparticle Research*, 13 (9), 4161-4172.
- [107] Witschger. O, Jensen. K.A, Brouwer. D.H, Tuinman. I, Jankowska. E, Dahmann. D et al. (2014) DUSTINANO: A CEN pre-normative research project to harmonize dustiness methods for manufactured nanomaterial powders, Abstracts ed, T230A09.
- [108] Jensen. A.C.O, Levin. M, Witschger. O (2016) Methods for Testing Dustiness, Chapter 10, in: *Nanomaterial Characterization – An Introduction*, Wiley & Sons; p. 209-230.

- [109] pr EN1799 (2018) Workplace exposure — Measurement of dustiness of bulk materials that contain or release respirable NOAA and other respirable particles — Part 1: Requirements and choice of test methods, to be published.
- [110] pr EN1799 (2018) Workplace exposure — Measurement of dustiness of bulk materials that contain or release respirable NOAA and other respirable particles — Part 2: Rotating drum method, to be published.
- [111] pr EN1799 (2018) Workplace exposure — Measurement of dustiness of bulk materials that contain or release respirable NOAA and other respirable particles — Part 4: Small rotating drum method, to be published.
- [112] pr EN1799 (2018) Workplace exposure — Measurement of dustiness of bulk materials that contain or release respirable NOAA and other respirable particles — Part 3: Continuous drop method, to be published.
- [113] Dahmann. D and Monz C. (2011) Determination of dustiness of nanostructured materials. *Gefahrstoffe Reinhaltung Der Luft*, 71 (11-12), 481-487.
- [114] Baron. P.A, Maynard. A.D, Foley. M (2002) Evaluation of aerosol release during handling of unrefined single walled carbone nanotube material, NIOSH, Report No: DART-02-191.
- [115] Ogura. I, Sakurai. H, Gamo. M (2009) Dustiness testing of engineered nanomaterials, *Journal of Physics: Conference Series*, 170 (1), 012003.
- [116] Morgeneyer. M, Le Bihan. O, Ustache. A, Aguerre-Chariol. O (2013) Experimental study of the aerosolization of fine alumina particles from bulk by a vortex shaker, *Powder Technology*, 246, 583-589.
- [117] Ku. B.K, Deye. G, Turkevich. L.A (2013) Characterization of a Vortex Shaking Method for Aerosolizing Fibers, *Aerosol Science and Technology*, 47 (12), 1293-1301.
- [118] Le Bihan. O, Ustache. A, Bernard. D, Aguerre-Chariol. O, Morgeneyer. M (2014) Experimental Study of the Aerosolization from a Carbon Nanotube Bulk by a Vortex Shaker, *Journal of Nanomaterials*, 2014, 11.
- [119] Dazon C, Witschger O, Bau S, Payet R, Beugnon K, Petit G, et al. Dustiness of 14 carbon nanotubes using the vortex shaker method. *Journal of Physics: Conference Series*. 2017, 838(1):012005.
- [120] Witschger. O, Dazon. C, Payet. R, Bau. S, Kopponen. I, Brossel. D et al (2017) Dustiness of carbon nanotubes using three different methods, NaNoREG Deliverable D 3.02, Grant Agreement Number 310584, 72 p.
- [121] pr EN1799 (2018) Workplace exposure — Measurement of dustiness of bulk materials that contain or release respirable NOAA and other respirable particles — Part 5: Vortex shaker method, to be published.

- [122] Rasmussen. K, Rauscher. H, Mech. A, Riego Sintes. J, Gilliland. D, González. M et al. (2018) Physico-chemical properties of manufactured nanomaterials - Characterisation and relevant methods. An outlook based on the OECD Testing Programme, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 92 (Supplement C), 8-28.
- [123] Steinhäuser. K.G and Sayre. P.G (2017) Reliability of methods and data for regulatory assessment of nanomaterial risks, *NanoImpact*, 7 (Supplement C), 66-74.
- [124] Steiling. W, Almeida. J.F, Assaf Vandecasteele. H, Gilpin. S, Kawamoto. T, O’Keeffe. L et al (2018) Principles for the safety evaluation of cosmetic powders, *Toxicology Letters*, 297, 8.
- [125] Boundy. M, Leith. D, Polton. T. (2006) Method to Evaluate the Dustiness of Pharmaceutical Powders, *Annals of Occupational Hygiene*, 50 (5), 453-458.
- [126] Bau. S (2008) Etudes des moyens de mesure de la surface des aérosols ultrafins pour l’évaluation de l’exposition professionnelle, thèse de doctorat, génie des procédés et des produits, Université de Lorraine.
- [127] Lee. T, Kim. S.W, Chisholm. W.P, Slaven. J, Harper. M (2010) Performance of High Flow Rate Samplers for Respirable Particle Collection, *Annals of Occupational Hygiene*, 54 (6), 697-709.
- [128] Soo. J-C, Monaghan. K, Lee. T, Kashon. M, Harper. M (2016) Air sampling filtration media: Collection efficiency for respirable size-selective sampling, *Aerosol science and technology*, 50 (1), 76-87.
- [129] Cheng. Y-S (2011) Condensation particle counters, Chapter 17, in: *Aerosol measurement: principles, techniques and applications*, Wiley & Sons, p 381-392.
- [130] Yli-Ojanperä. J, Sakurai. H, Iida. K, Mäkelä. J.M, Ehara. K, Keskinen. J (2012) Comparison of Three Particle Number Concentration Calibration Standards Through Calibration of a Single CPC in a Wide Particle Size Range, *Aerosol Science and Technology*, 46 (11), 1163-1173.
- [131] Bau. S, Toussaint. A, Payet. R, Witschger. O (2017) Développement d'une méthodologie pour la vérification des compteurs de particules dans l'air, *Spectra analyse*, 315, 24-31.
- [132] Baron. P.A, Mazumder. M.K, Cheng. Y-S, Peters. T.M (2011) Real-Time Techniques for Aerodynamic Size Measurement, Chapter 14, in: *Aerosol measurement: principles, techniques and applications*, Wiley & Sons, p 495-536.
- [133] Järvinen. A, Aitomaa. M, Rostedt. A, Keskinen. J, Yli-Ojanperä. J (2014) Calibration of the new electrical low pressure impactor (ELPI+). *Journal of Aerosol Science*, 69, 150-159.
- [134] R'Mili. B, Le Bihan. O, Dutouquet. C, Aguerre-Chariol. O, Frejafon. E (2013) Particle Sampling by TEM Grid Filtration, *Aerosol Science and Technology*, 47 (7), 767-75.

- [135] Simons. S.J (1996) Modeling agglomerating systems: from spheres to fractals, *Powder Technology*, 87 (1), 29-41.
- [136] Hamaker.H (1937) The London-van der Waals attractions between spherical particles, *Physica (The Hague)*, 4, 1058-1072.
- [137] Israelachvili. J.N (2007) Characterization of interparticle forces for predicting powder flow, International Fine Particle Research Institute, Report SAR51-04.
- [138] Visser. J (1989) Van der Waals and other cohesive forces affecting powder fluidization, *Powder Technology*, 1-10.
- [139] van Ommen. J.R, Valverde. J-M, Pfeffer. R (2012) Fluidization of powder: a review, *Journal of Nanoparticle Research*, 14, 737.
- [140] Bergström. L (1997) Hamaker constants of inorganic materials, *Advances in Colloid and Interface Science*, 70, 125-169.
- [141] Levin. M, Rojas. E, Vanhala. E, Vippola. M, Liguori. B, Kling. K.I et al (2015) Influence of relative humidity and physical load during storage on dustiness of inorganic nanomaterials: implications for testing and risk assessment, *Journal of Nanoparticle Research*, 17 (8), 337.
- [142] López-Lilao. A, Gómez-Tena. M.P, Mallol G, Monfort. E (2017) Clay hydration mechanisms and their effect on dustiness, *Applied Clay Science*, 144, 157-164.
- [143] Ng. E-P and Mintova. S (2008) Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity, *Microporous and Mesoporous Materials*, 114, 1-26.
- [144] Zhu. K, Tan. R.B.H, Kiong Ng. W, Shen. S, Zhou. Q, Heng. P.W.S (2008) Analysis of the influence of relative humidity on the moisture sorption of particles and the aerosolization process in a dry powder inhaler, *Journal of Aerosol Science*, 39 (6), 510-524.
- [145] Thapa. P, Lee. A.R, Choi. D.H, Jeong. S.H (2017) Effects of moisture content and compression pressure of various deforming granules on the physical properties of tablets, *Powder Technology*, 310, 92-102.
- [146] Lumay. G, Traina. K, Boschini. F, Delaval. V, Rescaglio. A, Cloots. R et al (2016) Effect of relative air humidity on the flowability of lactose powders, *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 35, 207-212.
- [147] Pilcer. G, Wauthoz. N, Amighi. K (2012) Lactose characteristics and the generation of the aerosol, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 64 (3), 233-256.
- [148] Shah. U.V, Karde. V, Ghoroi. C, Heng. J.Y.Y (2017) Influence of particle properties on powder bulk behaviour and processability, *International Journal of Pharmaceutics*, 518 (1), 138-154.
- [149] Stoklosa. A.M, Lipasek. R.A, Taylor. L.S, Mauer. L.J (2012) Effects of storage conditions, formulation, and particle size on moisture sorption and flowability of powders: A study of deliquescent ingredient blends, *Food Research International*, 49 (2), 783-91.

- [150] Mitra. H, Pushpadass. H.A, Franklin. M.E.E, Ambrose. R.P.K, Ghoroi. C, Battula. S.N (2017) Influence of moisture content on the flow properties of basundi mix, *Powder Technology*, 312, 133-143.
- [151] Chi Lip Kwok. P, Noakes. T, Chan. H-K (2008) Effect of moisture on the electrostatic charge properties of metered dose inhaler aerosols, *Journal of Aerosol Science*, 39 (3), 211-226.
- [152] Ratanatriwong. P and Barringer. S (2007) Particle size, cohesiveness and charging effects on electrostatic and nonelectrostatic powder coating, *Journal of Electrostatics*, 2007; 65 (10–11), 704-708.
- [153] Likittwattanasade. T and Barringer. S.A (2015) The influence of particle size on separation and dustiness in powder mixtures during nonelectrostatic and electrostatic coating, *Journal of Electrostatics*, 77, 44-50.
- [154] Matsusaka. S, Maruyama. H, Matsuyama. T, Ghadiri. M (2010) Triboelectric charging of powders: A review. *Chemical Engineering Science*, 65 (22), 5781-5807.
- [155] Burdett. G, Bard. D, Kelly. A, Thorpe. A (2012) The effect of surface coatings on the dustiness of a calcium carbonate nanopowder, *Journal of Nanoparticle Research*, 15 (1), 1311.
- [156] López-Lilao. A, Escrig. A, Orts. M.J, Mallol. G, Monfort. E (2016) Quartz dustiness: A key factor in controlling exposure to crystalline silica in the workplace, *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 13 (11), 817-828.
- [157] Detsi. E, De Jong. E, Zinchenko. A, Vuković. Z, Vuković. I, Punzhin. S, et al. (2011) On the specific surface area of nanoporous materials, *Acta Materialia*, 59 (20):7488-7497.
- [158] Hamelmann. F and Schmidt. E (2005) Methods for dustiness estimation of industrial powders, *China Particuology*. 3 (1), 90-93.
- [159] Tsai. C-J, Lin. G-Y, Liu. C-N, He. C-E, Chen. C-W (2012) Characteristic of nanoparticles generated from different nano-powders by using different dispersion methods, *Journal of Nanoparticle Research*, 14 (4), 777.
- [160] Bach. S, Eickmann. U, Schmidt. E (2013) Comparison of Established Systems for Measuring the Dustiness of Powders with the UNC Dustiness Tester Developed Especially for Pharmaceutical Substances. *Annals of Occupational Hygiene*, 1-9.
- [161] Ding. Y, Stahlmecke. B, Jiménez. A.S, Tuinman. I.L, Kaminski. H, Kuhlbusch. T.A.J et al. (2015) Dustiness and Deagglomeration Testing: Interlaboratory Comparison of Systems for Nanoparticle Powders, *Aerosol Science and Technology*, 49 (12), 1222-1231.
- [162] Witschger. O, Dazon. C, Payet. R, Bau. S, Boivin. A, Deloras. O (2016) Workplace exposure - Measurement of dustiness of bulk nanomaterials - Part 1 to Part 5, Deliverable Report on the results of pre-normative research, INRS, 111 p.

- [163] Dazon. C, Witschger. O, Bau. S, Payet. R, Boivin. A, Jensen. K.A et al. (2016) Dustiness of nanomaterial powders: comparison between the small rotating drum and the vortex shaker methods, European Aerosol Conference, Tours.
- [164] Dazon.C, Witschger. O, Bau. S, Payet. R, Jensen. K.A, Jankowska. E et al. (2018) Dustiness de nanomatériaux en poudres: inter-comparaison de quatre méthodes, Congrès Français sur les Aérosols, Paris.
- [165] Ibaseta. N and Biscans. B (2007) Ultrafine Aerosol Emission from the Free Fall of TiO₂ and SiO₂ Nanopowders, KONA Powder and Particle Journal, 25, 190-204.
- [166] Breum. N.O (1999) The rotating drum dustiness tester: Variability in dustiness in relation to sample mass, testing time, and surface adhesion, The Annals of Occupational Hygiene, 43 (8), 557-566.
- [167] Chakravarty. S, Fischer. M, García-Tríñanes. P, Parker. D, Le Bihan. O, Morgeneyer. M (2017) Study of the particle motion induced by a vortex shaker, Powder Technology, 322 (Supplement C), 54-64.
- [168] Klippel. A, Schmidt. M, Krause. U (2015) Dustiness in workplace safety and explosion protection – Review and outlook, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 34, 22-29.
- [169] López-Lilao. A, Bruzi. M, Sanfélix. V, Gozalbo. A, Mallo. G, Monfort. E (2015) Evaluation of the Dustiness of Different Kaolin Samples, Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 12 (8), 547-554.
- [170] Geldart. D (1973) Types of gas fluidization, Powder Technology, 7 (5), 285-292.
- [171] Boschini F, Delaval V, Traina K, Vandewalle N, Lumay G. Linking flowability and granulometry of lactose powders. International Journal of Pharmaceutics. 2015;494(1):312-320.
- [172] Xanthakis. E, Ruud van Ommen. J, Ahrné. L (2015) Flowability characterization of nanopowders, Powder Technology, 286, 156-63.
- [173] Collins. K.E, Gonçalves. M.C, Romero. R.B, Conz. R.F, de Camargo. V.R, Collins. C.H (2008) Low temperature ageing of silicas Gasil-I and TK800, Applied Surface Science, 254 (13), 4029-4035.
- [174] Morel. B, Autissier. L, Autissier. D, Lemordant. D, Yrieix. B, Quenard. D (2009) Pyrogenic silica ageing under humid atmosphere, Powder Technology, 190 (1–2), 225-229.
- [175] Hamdi. B, Gottschalk-Gaudig. T, Balard. H, Brendlé. E, Nedjari. N, Donnet. J.B (2016) Aging process of some pyrogenic silica samples exposed to controlled relative humidities: Part II: Evolution of their surface properties studied using inverse gas chromatography, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 488, 46-51.

- [176] Balard. H, Donnet. J.B, Oulanti. H, Gottschalk-Gaudig. T, Barthel. H (2011) Study of aging of pyrogenic silicas by gravimetry and microcalorimetry, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 378 (1–3), 38-43.
- [177] Shandilya. N, Kuijpers. E, Tuinman. I, Fransman. W (2018) Powder intrinsic properties as its dustiness predictor for an efficient exposure assessment, *Nanosafe*, Grenoble.
- [178] Heitbrink. W.A, Todd. W.F, Fischbach. T.J (1989) Correlation of Tests for Material Dustiness with Worker Exposure from the Bagging of Powders, *Applied Industrial Hygiene*, 4, 12-16.
- [179] INRS (2012) Les nanomatériaux : prévention des risques dans les laboratoires, ED6115.
- [180] Kołodziejczak-Radzimska. A and Jesionowski. T (2014) Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review, *Materials*, 7, 2833.
- [181] Li. Y, Liang. J, Tao. Z and Chen. J (2008) CuO particles and plates: Synthesis and gas-sensor application, *Materials Research Bulletin*, 43, 2380-2385.
- [182] Ortelli. A, Costa. L, Blosi. M, Brunelli. A, Badetti. E, Bonetto et al. (2017) Colloidal characterization of CuO nanoparticles in biological and environmental media, *Environmental Science: Nano*, 4, 1264-1272.
- [183] Tuffé. P.B (2016) La fumée de silice : les origines, *Béton (S)*, 64, 53-54.
- [184] Tuffé. P.B. (2016) La fumée de silice : le développement, *Béton (S)*, 65, 55-56.
- [185] Schulze. D (2008) Segregation, Chapter 13, *Powders and Bulk Solids, Behavior, Characterization, Storage and Flow*, Springer, p 381-404.
- [186] Motzkus. C, Gaie-Levrel. F, Ausset. P, Maillé. M, Baccile. N, Vaslin-Reimann. S, et al. (2014) Impact of batch variability on physicochemical properties of manufactured TiO₂ and SiO₂ nanopowders, *Powder Technology*, 267, 39-53.
- [187] Tantra. R, Jarman. J.C, Robinson. K.N (2016) Introduction, Chapter 1, *Nanomaterial characterization: an introduction*, Wiley & Sons, p 1-23.
- [188] Haussonne. J-M, Barton. J.L, Bowen. P, Carry. C.P. (2005) Chapitre 2, *Elaboration et fabrication des céramiques*, dans : *Traité des Matériaux*, Volume 16, *Céramiques et Verres : Principes et techniques d'élaboration*, Presses Polytechniques Universitaires Romandes, p 54-57.
- [189] Venables. H.J and Wells. J.I (2002) Powder Sampling, *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 28 (2), 107-117.
- [190] Totaro. S, Cotogno. G, Rasmussen. K, Pianella. F, Roncaglia. M, Olsson. H, et al. (2016) The JRC Nanomaterials Repository: A unique facility providing representative test materials for nanoEHS research, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 81, 334-340.
- [191] ISO 11648-2 : 2001 (F) (2001) Aspects statistiques de l'échantillonnage des matériaux en vrac, *Partie 2 : Échantillonnage des matériaux particuliers*, 117 p.

- [192] Bhattacharjee. S (2016) DLS and zeta potential – What they are and what they are not? *Journal of Controlled Release*, 6 (235), 337-351.
- [193] Gómez-Merino. A.I, Rubio-Hernández. F.J, Velázquez-Navarro. J.F, Aguiar. J (2015) Assessment of ζ -potential in TiO₂ aqueous suspensions: A comparative study based on thermodynamic and rheological methods, *Ceramics International*, 41 (4), 5331-5340.
- [194] ISO 13099-1 (2012) Colloidal systems — Methods for zetapotential determination — Part 1: Electroacoustic and electrokinetic phenomen, 36 p.
- [195] Hackley. V.A and Stefaniak. A.B (2013) “Real-world” precision, bias, and between-laboratory variation for surface area measurement of a titanium dioxide nanomaterial in powder form, *Journal of Nanoparticle Research*, 15 (6):1742.
- [196] Stefaniak. A.B, Hackley. V.A, Roebben. G, Ehara. K, Hankin. S, Postek. M.T, *et al.* (2013) Nanoscale reference materials for environmental, health and safety measurements: needs, gaps and opportunities, *Nanotoxicology*, 7 (8),1325-1337.
- [197] Roebben. G, Rasmussen. K, Kestens. V, Linsinger. T.P.J, Rauscher. H, Emons H, *et al.* (2013) Reference materials and representative test materials: the nanotechnology case, *Journal of Nanoparticle Research*, 15 (3), 1455.
- [198] Thünemann. A.F, Emmerling. F, Hodoroaba. V-D (2014) Review of existing calibration or reference materials. NanoDefine Technical Report D1.1, 18 p.
- [199] ISO 13099-2:2012 (2012) Colloidal systems — Methods for zetapotential determination- Part 2: Optical methods, 28 p.
- [200] Smoluchowski, M (1921) *Handbook of electricity and magnetism*, Leipzig: Barth, Vol. 2.
- [201] (2014) Halogen moisture analyzer provides reliable results, *Filtration + Separation*, 51 (5), 8.
- [202] Rouquerol. J, Rouquerol. F, Triaca. M, Cerclier. O (1985) The use of thermal analysis to select the standard outgassing conditions of a set of reference adsorbents (1985) *Thermochimica Acta*, 85, 311-314.
- [203] Olson. E (2012) The importance of sample preparation when measuring specific surface area, *Journal of GXP Compliance*, 16 (3), 52-62.
- [204] Dazon. C, Witschger. O, Llewellyn. P.L (2018) Performance of the halogen technology for determining the moisture content of nanoparticulate powders, submitted in *Experimental Techniques*.
- [205] Lack. D.A, Moosmüller. H, McMeeking. G.R, Chakrabarty. R.K, Baumgardner. D (2014) Characterizing elemental, equivalent black, and refractory black carbon aerosol particles: a review of techniques, their limitations and uncertainties, *Analytical and bioanalytical chemistry*, 406 (1), 99-122.

- [206] Thomas. K, Annette. B, Andras. G, Johan. G, Dieter. G, Willy. M, et al. (2009) Measurement of elemental and organic in Europe, EUR - Scientific and Technical Research Reports.
- [207] ISO 9277: 2010 (2010) Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method, 32 p.
- [208] ASTM B922 -10 (2010) Standard Test Method for Metal Powder Specific Surface Area by Physical Adsorption, 6 p.
- [209] ISO 12154 (2014) Determination of density by volumetric displacement — Skeleton density by gas pycnometry, 20 p.
- [210] ASTM.B923 -10 (2010) Standard Test Method for Metal Powder Skeletal Density by Helium or Nitrogen Pycnometry, 6 p.
- [211] West. M, Ellis. A.T, Potts. P.J, Strel. C, Vanhoof. C, Wobrauschek. P (2016) Atomic Spectrometry Update - a review of advances in X-ray fluorescence spectrometry and its applications, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31 (9), 1706-1755.
- [212] Strel. C, Wobrauschek. P, Kregsamer. P (2017) X-Ray Fluorescence Spectroscopy Applications, Chapter A2, in: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*, Oxford: Academic Press, p 707-715.
- [213] Kaščáková. S, Kewish. C, Guettier.C, Le Naour.F (2017) X-ray fluorescence, a new method for diagnostic of Wilson disease, *Hépatogastro & Oncologie Digestive*, 24 (5), 544-550.
- [214] Degueldre. C and Favarger. P.Y (2003) Colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectroscopy: a feasibility study, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 217 (1–3), 137-142.
- [215] Jones. N (2014) Atomic secrets: 100 years of crystallography, *Nature*, 505 (7485), 602–603.
- [216] Esnouf C (2011) Radiocristallographie X, Chapitre 3, dans: *Caractérisation microstructurale des matériaux-Analyse par les rayonnements X et électronique* Presses Polytechniques Universitaires Romandes, p 99-202.
- [217] Esnouf C (2011) Diffraction par les cristaux, Chapitre 2, dans: *Caractérisation microstructurale des matériaux-Analyse par les rayonnements X et électronique*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, p 99-98.
- [218] Sharma. R, Bisen. D.P, Shukla. U, Sharma. BG (2012) X-ray diffraction: a powerful method of characterizing nanomaterials, *Recent Research in Science and Technology*, 4 (8), 77-79
- [219] Narasimhan. K.S and Amuda. M.O.H (2017) Powder Characterization, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering, Elsevier.

- [220] Jillavenkatesa. A and Kelly. J.F (2002) Nanopowder Characterization: Challenges and Future Directions, *Journal of Nanoparticle Research*, 4 (5), 463-468.
- [221] Verleysen. E, De Temmerman. P.J, Van Doren. E, Abi Daoud Francisco. M, Mast. J (2014) Quantitative characterization of aggregated and agglomerated titanium dioxide nanomaterials by transmission electron microscopy, *Powder Technology*, 258, 180-188.
- [222] De Temmerman. P-J (2015) Protocol(s) for size-distribution analysis of primary NM particles in air, powders, and liquids, NANoREG Deliverable D 2.10, Grant Agreement Number 310584.
- [223] Anderson. P.M, Guo. H, Sunderland. P.B (2017) Repeatability and reproducibility of TEM soot primary particle size measurements and comparison of automated methods, *Journal of Aerosol Science*, 114, 317-326.
- [224] De Temmerman. P-J, Lammertyn. J, De Ketelaere. B, Kestens. V, Roebben. G, Verleysen. E, et al. (2013) Measurement uncertainties of size, shape, and surface measurements using transmission electron microscopy of near-monodisperse, near-spherical nanoparticles, *Journal of Nanoparticle Research*, 16 (1), 2177.
- [225] De Temmerman. P-J, Van Doren. E, Verleysen. E, Van der Stede. Y, Francisco. M.A.D, Mast. J (2012) Quantitative characterization of agglomerates and aggregates of pyrogenic and precipitated amorphous silica nanomaterials by transmission electron microscopy, *Journal of Nanobiotechnology*, 10 (1), 24.
- [226] De Temmerman. P-J, Verleysen. E, Lammertyn. J, Mast. J (2014) Semi-automatic size measurement of primary particles in aggregated nanomaterials by transmission electron microscopy, *Powder Technology*, 261, 191-200.
- [227] Bescond. A, Yon. J, Ouf. F-X, Ferry. D, Delhaye. D, Gaffié. D, et al. (2014) Automated Determination of Aggregate Primary Particle Size Distribution by TEM Image Analysis: Application to Soot, *Aerosol Science and Technology*, 48 (8), 831-41.
- [228] Dastanpour. R, Boone. J.M, Rogak. S.N (2016) Automated primary particle sizing of nanoparticle aggregates by TEM image analysis, *Powder Technology*, 295, 218-224.
- [229] Nyeo. S-L and Ansari. R.R (2011) Sparse Bayesian learning for the Laplace transform inversion in dynamic light scattering. *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 235 (8), 2861-2872.
- [230] Rouquerol J, Rouquerol F. 3 - Methodology of Gas Adsorption. *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*. Oxford: Academic Press; 2014. p. 57-104.
- [231] Clausen. L and Fabricius. I (2000) BET Measurements: Outgassing of Minerals, *Journal of Colloid and Interface Science*, 227 (1), 7-15.
- [232] Dazon. C, Witschger. O, Bau. S, Fierro. V, Llewellyn. P.L (2018) Nanomaterial identification of powders: comparing volume specific surface area, X-ray diffraction and

scanning electron microscopy methods, *Environmental Science: Nano*, doi: 10.1039/C8EN00760H.

[233] Weibel. A, Bouchet. R, Boulc. F, Knauth. P (2005) The Big Problem of Small Particles: A Comparison of Methods for Determination of Particle Size in Nanocrystalline Anatase Powders, *Chemistry of Materials*, 17 (9):2378-2385.

[234] AFNOR FD X15-140 2013 (F) (2013) Mesure de l'humidité de l'air - Enceintes climatiques et thermostatiques - Caractérisation et vérification, 46 p.

[235] Roos. Y.H (2003) Water Activity : Principles and Measurement, Effect on food stability, in : *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second edition)*, p 6089-6094.

[236] Kenvin. (2008) Characterization of Powders and Porous Materials with Pharmaceutical Excipient Case Studies, *Micromeritics Technical Note*, 2008.

[237] Ghoroi. C, Gurumurthy. L, McDaniel. D.J, Jallo. L.J, Davé. R.N (2013) Multi-faceted characterization of pharmaceutical powders to discern the influence of surface modification, *Powder Technology*, 236, 63-74.

[238] Muzaffar and K, Kumar. P (2016) Moisture sorption isotherms and storage study of spray dried tamarind pulp powder, *Powder Technology*, 291, 322-327.

[239] de Burgh. J.M and Foster. S.J (2017) Influence of temperature on water vapour sorption isotherms and kinetics of hardened cement paste and concrete, *Cement and Concrete Research*, 92, 37-55.

[240] Quercia. G, Lazaro. A, Geus. J.W, Brouwers. H.J.H (2013) Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete, *Cement and Concrete Composites*, 44, 77-92.

[241] Lazghab. M, Saleh. K, Pezron. I, Guigon. P, Komunjer. L (2005) Wettability assessment of finely divided solids, *Powder Technology*, 157 (1–3), 79-91.

[242] Alghunaim. A, Kirdponpattara. S, Newby. B-mZ (2016) Techniques for determining contact angle and wettability of powders. *Powder Technology*, 287, 201-215.

[243] Zhang. H, Gu. W, Li. M.J, Li. Z.Y, Hu. Z.J, Tao. W.Q (2014) Experimental study on the kinetics of water vapor sorption on the inner surface of silica nano-porous materials, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 78, 947-959.

[244] Delgado-Sánchez. C, Letellier. M, Fierro. V, Chapuis. H, Gérardin. C, Pizzi. A, et al. (2016) Hydrophobisation of tannin-based foams by covalent grafting of silanes, *Industrial Crops and Products*, 92 (Supplement C), 116-26.

[245] Du.Y, Deskins.N.A, Zhang.Z, Dohnalek., Dupuis.M, Lyubinetsky.I, (2010) Water Interactions with Terminal Hydroxyls on TiO₂(110). *The Journal of Physical Chemistry C*. 114.17080-17084.

[246] Preining. O (1998) The physical nature of very, very small particles and its impact on their behaviour, *Journal of Aerosol Science*, 29, 481-495.

- [247] Zhuravlev. L.T (2000) The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 173, 1-38.
- [248] Diebold. U (2003) The surface science of titanium dioxide, *Surface Science Reports*, 48, 53-229.
- [249] ASTM B527 -93 (2000) Standard Test Method for Determination of Tap Density of Metallic Powders and Compounds¹, 2 p.
- [250] Bau. S, Toussaint. A, Payet. R, and Witschger. O. (2017) Performance study of various Condensation Particle Counters (CPCs): development of a methodology based on steady-state airborne DEHS particles and application to a series of handheld and stationary CPCs, *Journal of Physics: Conference Series*, 838 (1), 012002.
- [251] Marjamäki. M, Lemmetty. M and Keskinen. J (2005) ELPI response and data reduction I: Response functions, *Aerosol Science and Technology*, 39 (7), 575-582.
- [252] Järvinen. A, Aitomaa. M, Rostedt. A, Keskinen. J, and Yli-Ojanperä. J (2014) Calibration of the new electrical low pressure impactor (ELPI+), *Journal of Aerosol Science*, 69, 150-159.
- [253] Jung. H, Mulholland. G.W, Pui. D.Y, and Kim. J.H (2012) Re-evaluation of the slip correction parameter of certified PSL spheres using a nanometer differential mobility analyzer (NDMA), *Journal of Aerosol Science*, 51, 24-34.
- [254] Charvet. A, Bau. S, Bémer. D, and Thomas. D (2015) On the importance of density in ELPI data post-treatment, *Aerosol Science and Technology*, 49 (12), 1263-1270.
- [255] Charvet. A., Bau. S., Coy. N.E.P., Bémer. D, Thomas. D (2014) Characterizing the effective density and primary particle diameter of airborne nanoparticles produced by spark discharge using mobility and mass measurements (tandem DMA/APM), *Journal of Nanoparticle Research*, 16 (5), 2418.
- [256] Dazon. C, Witschger. O, Bau. S *et al.* (2018) *Dustiness of nanomaterial in powder form: proposal of a new surface-based dustiness index, In preparation.*
- [257] Dazon. C, Witschger. O, Bau. S *et al.* (2017) *On the equivalence between mass specific surface area of powders and their aerosols and a proposal for of a new dustiness index for bulk nanomaterials*, European Aerosol Conference 2017, Zurich, Suisse.
- [258] Bagheri. S, Mohd. H.Z.A, Yousefi. A.T, Abdul Hamid. S.B (2015) Progress on mesoporous titanium dioxide: Synthesis, modification and applications, *Microporous and Mesoporous Materials*, 218, 206-222
- [259] INRS (2007) Le point des connaissances sur les silices amorphes, ED 5033.
- [260] Morel. B (2008) Vieillissement thermohydrrique de silices nanométriques, thèse de doctorat, chimie, Université François Rabelais, Tours.

[261] Brockmann. J.E. (2011) Chapter 6: Aerosol Transport in Sampling Lines and Inlets, in *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, Third Edition, Wiley & Sons, p 69-106.

Liste des communications

Publications

C.Dazon, B.Maxit and O.Witschger, Comparison between a 5kV benchtop electron microscope and conventional TEM for number size distribution of primary particles of nanomaterial powders and colloids, *Micron*, 2019, 114, 124-129.

C.Dazon, O.Witschger, S. Bau et al, Nanomaterial identification of powders: comparing VSSA, XRD and SEM methods, *Environmental Science: Nano*, 2019, 6, 152-162.

C.Dazon, O.Witschger, S. Bau et al, Dustiness indexes of 14 carbon nanotube powders using the vortex shaker method, *Journal of Physics Conference Series*, vol 838, 2017.

C.Dazon, O.Witschger and P.L.Llewellyn, Reliability of the halogen technology for Determining the Moisture Content of Nanoparticulate Powders, Submitted in *Experimental Techniques*.

C.Dazon, O.Witschger, S. Bau et al, An operational methodology to identify nanomaterial powders for risk assessment, submitted in *Nanoscale Advances*.

C.Dazon, O.Witschger, S. Bau et al, Dustiness of nanomaterial in powder form: proposal of a new surface-based dustiness index, In preparation.

Rapports de recherche

O. Witschger, **C. Dazon**, R. Payet et al, Workplace exposure - Measurement of dustiness of bulk nanomaterials - Part 1 to Part 5, report of the pre-normative research, L/MP/MA/2017.001, 111 pages, 2016.

O. Witschger, **C. Dazon**, R. Payet et al, Dustiness of carbon nanotubes using three different methods – Deliverable 3.02, Nanoreg Grant agreement 310584, 72 pages, 2016.

Congrès

C. Dazon, O.Witschger, S. Bau et al, Méthode de dustiness vortex shaker: influence des conditions d'essais sur les caractéristiques des aérosols de poudres, 2019, CFA, Paris, France (poster).

C. Dazon, O.Witschger, S. Bau et al, Relations entre propriétés physico-chimiques et pulvéulence de nanopoudres, 2019, CFA, Paris, France (oral).

C.Dazon, O.Witschger, S. Bau et al, An operational methodology to characterize nanomaterial powders for risk assessment, *Nanosafe 2018*, Grenoble, France (oral).

C. Dazon, O.Witschger, S. Bau et al, Dustiness of nanomaterial in powder form: Results and outcomes of the pre-normative research project carried out under the M461 European Mandate, 2018, *Nanosafe 2018*, Grenoble, France (oral).

C.Dazon, B.Maxit and O.Witschger, Comparison between a 5kV benchtop electron microscope and conventional TEM for number size distribution of primary particles of

nanomaterial powders and colloids, Nanosafe 2018, Grenoble, France (poster, 1st prize for the best poster).

A.Guiot, S.Clavaguera, **C. Dazon** and O.Witschger, Vortex shaker dustiness method : preliminary results of intercomparaison, Nanosafe 2018, Grenoble, France (poster).

C. Dazon, O.Witschger, S. Bau et al, Dustiness de nanomatériaux en poudres: proposition d'un nouvel indice relatif à la métrique surface, 2018, CFA, Paris, France (poster).

C. Dazon, O.Witschger, S. Bau et al, Dustiness de nanomatériaux en poudres: inter-comparaison de quatre méthodes, 2018, CFA, Paris, France (oral).

C.Dazon, O.Witschger, S.Bau and P.L.Llewellyn, Workplace exposure to nanomaterials during powder handling: Relationships between powder properties and airborne particle characteristics, COPS XI, 2017, Avignon, France (poster).

C. Dazon, O.Witschger, S. Bau et al, Dustiness de nanomatériaux en poudre : proposition d'un nouvel indice relatif à la métrique surface, 7ème rencontre annuelles en nanométrie 2017, Lyon, France (poster).

C. Dazon, O.Witschger, S. Bau et al, On the equivalence between mass specific surface area of powders and their aerosols and a proposal for of a new dustiness index for bulk nanomaterials, EAC 2017, Zurich, Suisse (oral).

C. Dazon, O. Witschger, S. Bau *et al*, *Dustiness of nanomaterial powders: comparison between the small rotating drum and the vortex shaker methods*, EAC 2016, Tours, France (poster).

C.Dazon, O.Witschger, S. Bau *et al*, *Dustiness indexes of 14 carbon nanotube powders using the vortex shaker method*, Nanosafe 2016, Grenoble, France (poster).

Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'évaluation des risques professionnels aux nanomatériaux lors de la manipulation de poudres. Cette démarche est aujourd'hui encore contrariée à la fois par l'absence d'une méthodologie de repérage des nanopoudres sur les lieux de travail, opérationnelle et accessible notamment aux hygiénistes, mais également de stratégies robustes de mesurage des expositions. Pourtant, l'essor des nanopoudres est important dans de nombreux secteurs d'activité.

La démarche de recherche a mis en œuvre une campagne expérimentale de caractérisation de poudres industrielles choisies pour leurs larges gammes de propriétés et représentatives des matériaux les plus rencontrés en France. La comparaison des méthodes de caractérisation de la taille des particules constituantes des poudres par microscopie électronique et de la mesure de la surface spécifique en volume (VSSA) a montré que cette dernière est un critère fiable pour repérer des nanopoudres selon la définition recommandée par la Commission Européenne. De fait, une proposition de stratégie expérimentale originale, opérationnelle et prudente de caractérisation reposant en grande partie sur la détermination de la VSSA a été proposée.

Les aérosols des poudres caractérisées dans la première partie de ce travail ont été générés avec les méthodes de dustiness (pulvéulence) du vortex shaker et du petit tambour rotatif, reconnues comme de plus en plus pertinentes pour l'évaluation qualitative des risques. Il ressort de ces expériences que les indices de dustiness selon la métrique surface sont intéressants pour comparer les poudres en termes de pulvéulence. L'humidité des matériaux influence significativement la pulvéulence dès lors que l'énergie mise en jeu dans les systèmes est réduite. Enfin, la pulvéulence des poudres est d'autant plus importante que la surface spécifique est élevée. Des travaux complémentaires devront être menés pour approfondir l'ensemble des résultats de cette étude d'après les perspectives soulevées.

Mots clés : poudre, nanoparticule, nanomatériaux, pulvéulence, aérosol, humidité, surface spécifique en volume, vortex shaker, exposition professionnelle.

Abstract

This work integrates a workplace exposure assessment context to nanomaterials related to powder handling. This step is still suffering a lack of a powder characterization strategy, operational and accessible to risk prevention professionals for nanopowder identification, but also recommendations for exposure measurements are required. However, nanomaterial powders are increasingly harnessed in numerous areas.

The research carried out lead to an important powder characterization campaign. The studied materials covered a large set of properties and were representative of the most encountered powders in France. The comparison between the constituent particle sizes of powders by electron microscopy method and the volume specific surface area (VSSA) approach demonstrated this latter criterion is reliable for nanopowder identification according to the recommended European Commission definition. So, an original, operational, cautious and accessible powder characterization strategy, putting a stress on the VSSA determination was proposed.

Aerosols of the previous characterized powder were generated through the vortex shaker and small rotating drum dustiness methods, more and more recognized as relevant for qualitative workplace exposure assessments. The surface-based dustiness index is highlighted as an interesting metric to classify powders according to their dustiness. The powder moisture content has an impact on the dustiness when the energy involved is reduced. Finally, the more the surface area is, the dustier the powders are. Further research in line with the perspectives addressed should be conducted to deepen the whole results of this study.

Keywords : powder, nanoparticle, nanomaterial, dustiness, aerosol, humidity, volume specific surface area, vortex shaker, workplace exposure.