

L'essentiel

- ▶ **Les nanomatériaux sont des matériaux dont la taille ou la structure comporte au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm (0,001 à 0,1 micromètres) selon l'ISO/TS 80004-1:2015. Cette taille nanométrique leur confère des propriétés physiques, chimiques ou biologiques particulières et innovantes. Pour qu'un matériau soit considéré comme nanoparticulaire, il doit posséder au moins 50 % (en nombre et non en volume) de particules dont au moins une dimension est de taille inférieure ou égale à 100 nm.**
- ▶ **Les mesures et caractérisations effectuées sur les ciments en cours de fabrication, prélevés en cimenterie ou dans les sacs et les citernes d'expédition, montrent que les ciments courants couverts par la norme NF EN 197-1, les ciments dits de « spécialité » comme le ciment ultrafin pour injection ou le ciment d'aluminate de calcium (NF EN 14647), ainsi que le ciment naturel prompt, ne sont pas concernés par le décret « Nano ».**
- ▶ **Les caractéristiques de fabrication (constitution, mode de broyage) font que si les ciments contiennent des nanoparticules, celles-ci sont, en nombre, dans des proportions variant entre 4 à 6 %, ou au plus égale à 14 % pour les ciments les plus fins. À ce titre, ils ne relèvent pas non plus du décret « Nano ».**

Pulvérulent : matériau granulaire en poudre finement divisée

Nanoparticules : particules de matière de taille inférieure à 100 nanomètres (np), soit 1/10 de micromètre (particules ultra-fines).

INTRODUCTION

Aujourd'hui, les nanomatériaux sont omniprésents dans notre vie quotidienne. Peu de domaines, de la cosmétique en passant par l'habillement, l'automobile mais aussi le bâtiment, échappent au développement de ces nouveaux matériaux 50 000 fois plus petits que le diamètre d'un cheveu. Les innovations technologiques semblent illimitées avec des sujets très techniques où les enjeux sont d'importance, comme la nano-médecine avec par exemple, la possibilité de venir à bout de certaines maladies jusqu'ici très agressives. À côté de ces avancées aux bénéfices démontrés, d'autres innovations sont plus discutables comme le domaine des textiles « nano-additivés » permettant de conférer aux produits (T-shirts, chaussettes, ...) des propriétés anti-odeur. La contre-partie de ces avancées technologiques est qu'après plus d'une décennie de travaux scientifiques, les risques associés aux nanomatériaux font de plus en plus l'actualité grand public et sont l'objet d'attention quant à leur possible nocivité. Parallèlement, pour des raisons de recensement, le Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, a rendu obligatoire la déclaration d'utilisation ou d'importation de matériaux à l'état nanoparticulaire dès les 100 premiers grammes.

Bien que les propriétés des nanomatériaux manufacturés ouvrent la voie à une grande diversité d'évolutions technologiques prometteuses, l'évaluation quantitative des risques et des expositions aux nanomatériaux se heurte à de nombreuses incertitudes. En attendant un danger avéré et une réponse toxicologique complète, la démarche actuelle est basée sur la réduction autant que possible de l'exposition aux substances à l'état nanoparticulaire.

On peut donc naturellement se poser la question de l'intérêt de l'incorporation des nanos dans les ciments. En fait, pour des raisons de coût de ces matériaux (1 kg de ciment \approx 10 cts d'€ ; 100 g de nano \approx 10 - 1 000 €), l'incorporation de nanomatériaux devrait se traduire soit par l'introduction d'une propriété d'usage très spécifique et inatteignable autrement, soit par l'amélioration d'une propriété d'usage classique dans le même rapport, ce qui n'est pas le cas, du moins actuellement. En revanche on peut se poser la question de la production non intentionnelle de nanoparticules par le procédé de fabrication

L'enjeu actuel est d'éviter une crise sanitaire à retardement comme cela a été le cas pour l'amiante. La difficulté de ce domaine est que le terme nanomatériaux couvre un champ très large de sujets avec des définitions non encore finalisées d'un point de vue mondial ou même européen. À cela s'ajoute le fait que les nanomatériaux peuvent être naturels (embruns salins, cendres volcaniques...) ou encore liées aux activités humaines et qualifiées alors d'anthropiques. Dans cette dernière catégorie une nouvelle subdivision existe suivant les définitions car il peut s'agir de nanomatériaux intentionnels (matériaux produits pour apporter une propriété spécifique) ou non-intentionnels tels que tout ce qui est lié aux combustions (énergies fossiles, biomasses,...), fumées des transports et activités industrielles émettant des substances nanométriques.

Cette étude s'inscrit dans ce dernier cadre afin de vérifier le positionnement des ciments, en tant que produit émanant d'activité industrielle classique et historique, vis-à-vis des nanomatériaux. Les ciments contiennent-ils des nanomatériaux, et au-delà, certaines activités liées aux ciments sont-elles génératrices de substances à l'état nanoparticulaire (travaux sur bétons, activités d'une cimenterie,...) ?

NANOMATÉRIAUX

Il est admis par la communauté scientifique que l'apparition de propriétés nouvelles et spécifiques se fait pour des matériaux de dimensions égales ou inférieures à 100 nm. C'est pourquoi cette valeur se retrouve dans les différentes définitions internationales ou nationales liées aux nanomatériaux.

Selon l'Organisation internationale de normalisation (ISO/TS80004), « un nanomatériau est un matériau ayant une dimension externe à l'échelle nanométrique ou ayant une structure interne ou une structure de

surface à l'échelle nanométrique ». Cette dernière étant « comprise approximativement entre 1 et 100 nm » [1].

En Europe, la Commission a publié une recommandation de définition (2011/696/EU) : 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 [2].

En France, la Déclaration française obligatoire (R-Nano, décret no 2012-232 du 17 février 2012), indique qu'une substance à l'état nanoparticulaire est une : « ...substance fabriquée intentionnellement à l'échelle nanométrique, contenant des particules, non liées ou sous forme d'agrégats ou sous forme d'agglomérats, dont une proportion minimale des particules, dans la distribution des tailles en nombre, présentent une ou plusieurs dimensions externes se situant entre 1 nm et 100 nm. ». Cette proportion minimale est fixée à 50 % de la distribution des tailles en nombre dans l'arrêté du 6 août 2012 associé au décret R-Nano [3].

Nous avons fait le choix de caractériser les différents ciments de cette étude en partant de ce décret « Nano » afin de situer les échantillons par rapport à ce seuil critique de 50 % en nombre. Il est important de noter que ce seuil englobe les particules isolées mais également celles imbriquées dans des structures plus larges telles que des agglomérats et des agrégats, ce qui d'un point de vue pratique nécessite la mise en œuvre de techniques et protocoles sophistiqués.

PROTOCOLE DE CARACTÉRISATION DES NANOMATÉRIAUX

Le but de cette étude est la détermination des grandeurs caractéristiques, de différents échantillons de ciments sous forme de poudre, dont la forme et la distribution en taille. Cette caractérisation est effectuée en deux étapes au sein de la Plateforme NanoSécurité (PNS) du CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives) sur le site de Grenoble :

- Visualisation par des techniques de Microscopie Électronique à Balayage (MEB) de la poudre directement après dépôt sur un support.
- Remise en suspension dans l'air de chacune des poudres de ciment pour une mesure en temps réel de la distribution granulométrique en nombre de particules.

La combinaison des deux méthodes d'analyse précédentes permet de s'affranchir des éventuels biais générés par la manipulation de l'échantillon (versement sur le support de visualisation du microscope électronique). De plus la remise en suspension est plus représentative des problématiques de pulvéulence du produit. Il ne s'agit pas ici de méthodes standardisées pour déterminer le caractère « nano » d'une substance mais de protocoles développés et éprouvés au sein de la PNS et mis en œuvre dans le cadre d'intercomparaison [4] ou de projets comme Nanomet [5].

CARACTÉRISATION DE CIMENTS INDUSTRIELS

Les échantillons caractérisés sont d'une part des ciments en tant que produit finis mis sur le marché pour évaluer le risque « utilisateur final » et d'autre part leurs éléments constitutifs (clinker « brut de cuisson » par exemple) prélevés en cours de fabrication dans une cimenterie pour évaluer le risque « opérateur de fabrication ».

Pour les premiers essais, tous les types de ciments ont été étudiés et nous ne présentons les résultats que pour les ciments de type CEM V, représentatifs des ciments parmi les plus fins, ainsi que les ciments de spécialité comme le ciment d'aluminat de calcium, le CEM III pour injection ou encore le ciment naturel prompt.

Pour le second type d'essais, il s'agit de prélèvements atmosphériques réalisés par la PNS dans une cimenterie, à proximité du four, à proximité du broyeur à ciment et enfin dans l'atelier d'ensachage immédiatement après une opération de nettoyage à l'air comprimé.

■ Matériels et méthodes

Wide Range Aerosol Spectrum (WRAS)

Le système WRAS combine l'utilisation d'un SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) et d'un Dustmonitor afin de déterminer la distribution granulométrique de l'aérosol sur une gamme étendue de 5,5 nm et 32 µm. L'appareil utilisé est de marque GRIMM et fonctionne avec un principe de classement basé sur la mobilité électrique et optique, le principe de comptage reposant sur un compteur optique à Noyau de Condensation (CNC) et Compteur Optique de Particules (COP).

Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Avant observation, l'échantillon est déposé sur une membrane poreuse en polycarbonate pour faciliter sa visualisation. Cet échantillon est ensuite métallisé (l'échantillon est rendu conducteur afin d'éviter l'accumulation de charges) par dépôt d'une fine couche de platine.

Un ensemble MEB modèle 5 500 de la société Hitachi est utilisé pour les observations. Le MEB utilisé permet de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon et ceci jusqu'à quelques nanomètres. La surface est balayée par des électrons primaires et les électrons secondaires (SE) renvoyés permettent d'observer le relief du matériau. Sur chacune des images MEB présentées, est indiquée la tension de travail en kV ainsi que le grossissement utilisé.

Remise en suspension de la poudre

L'essai consiste à remettre en suspension l'échantillon à analyser sous forme aérosol à l'aide d'un générateur à brosse tournante de marque Pallas type RBG1000. La poudre est mise dans un piston, celui-ci monte à la vitesse de 10 mm/h et la poudre est ensuite dispersée en continu à l'aide d'une brosse rotative dont la vitesse de rotation est fixée à 1 200 tr/min. Un air de balayage de 3 m³/h permet de transporter la poudre dans la chambre d'échantillonnage. L'aérosol est ensuite analysé à l'aide de différents appareils, un SMPS de marque GRIMM et un système WRAS de marque GRIMM. Le spectre des tailles mesurables avec cette gamme d'appareils va de quelques nanomètres à quelques dizaines de microns.

RÉSULTATS POUR LES CIMENTS « PRODUITS FINIS »

■ Résultats après caractérisation directe

La visualisation par MEB d'un ciment classique ne montre pas de structures nanométriques. La population la plus importante, est constituée d'agrégats/agglomérats de particules majoritairement de la taille du micron (donc 10 fois plus grosses que la taille maximale « nano »), telle que cela est représenté sur la Figure 1. Sur certains des clichés, quelques rares structures individuelles nanométriques sont retrouvées posées sur les particules micrométriques principales sans pouvoir statuer sur le fait de savoir s'il s'agit d'aspérités de surface ou de particules individuelles. Des résultats identiques sont obtenus sur d'autres échantillons tels que le ciment naturel prompt (voir Figure 2).

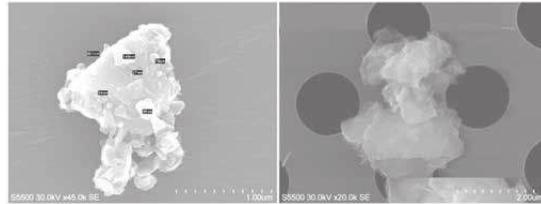


FIGURE 1 - Cliché MEB du ciment CEM V au grossissement 45 k et 20 k

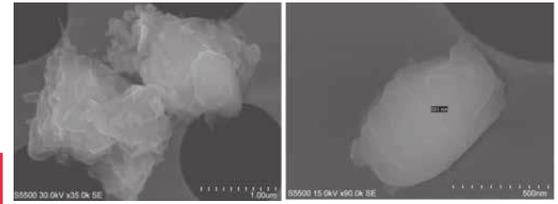


FIGURE 2 - Cliché MEB du ciment Naturel Prompt au grossissement 35 k et 90 k

■ Résultats après remise en suspension

Afin de compléter les observations MEB, un essai de remise en suspension et de mesure de la distribution granulométrique a été réalisé pour chaque ciment suivant le protocole présenté précédemment dans cette étude.

La visualisation des résultats sous la forme de fraction cumulée (voir Figure 3 pour l'échantillon ciment CEM V et le Tableau 1 récapitulatif) permettent de constater que les échantillons montrent tous une proportion de particules inférieures à 100 nm largement en dessous du critère des 50 % en nombre.

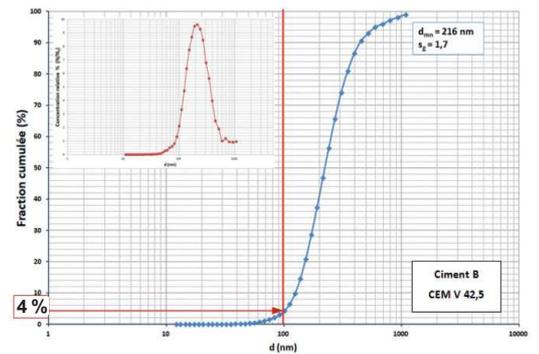


FIGURE 3 - Histogramme de distribution de taille des particules (courbe rouge-brun) et courbe cumulée (bleue) pour le ciment CEM V/A 42,5 (contenant clinker, cendre volante et laitier comme constituants principaux.) L'intersection avec la limite à 100 nm donne le % en nombre de particules de taille inférieure à 100 nm.

Cette approche (visualisation et distribution de taille de particules), ainsi que la mesure complémentaire de la surface spécifique BET (par adsorption de gaz avec un appareil BELSORP-Max de marque BEL Japan) a été appliquée à tous les ciments. Les résultats sont résumés dans le tableau 1 ci-dessous :

Référence Échantillon	Type de Ciment	Diamètre médian (d50) [SMPS]	% Inf. 100nm [SMPS]	Surface Spécifique [BET]
		nm	%	m ² /g
B	CEM V/A 42,5	216	4	1,5
C	CEM III Injection	172	13	2,6
D	CAC	175	14	6,0
E	Ciment Prompt	222	6	3,0
Classification « nano » si :		N/A	> 50	> 60

Tableau 1 : résultats après remise en suspension des ciments

COMITÉ DE LECTURE :

- Anne DENOYELLE
- Jean-Philippe GANDY
- Xavier GUILLOT
- Dominique GUINOT
- Gilbert NOWORYTA
- Manuela TANCOCNE-DEJEAN

ATILH
7, place de la Défense
92974 Paris-la-Défense
Tél. : 01 55 23 01 30

Contact : contact@atilh.fr
Création : Studio 201
Édition : DÉCEMBRE 2017

Photo de couverture :
© CEA

Direction de la publication :
Anne Bernard-Gely

Directeur de la rédaction :
Laurent Izoret

Ces résultats montrent que la remise en suspension aérienne d'un ciment, quel qu'il soit, révèle la présence de quelques particules ultrafines (inférieures à 100 nm). Toutefois, les courbes de granulométrie quantitative indiquent que ces quantités sont largement inférieures au seuil des 50 % du décret « Nano ». Le fait que tous les ciments analysés, y compris les plus fins (CAC et ciment par injection), montrent une répartition de taille des particules centrée sur un intervalle de 170 à 200 nm, tend à montrer que pour les silicates et aluminates constituant les ciments, le procédé de broyage aux énergies mises en œuvre génère des tailles de particules très homogènes (histogrammes peu étalés). Le diamètre médian n'est qu'indicatif, car il est issu de distributions obtenues sur l'ensemble des particules mesurées par la chaîne analytique, c'est-à-dire autant les particules isolées que les agrégats ou agglomérats constituant l'aérosol. Or, selon le décret, chaque particule constituant les agrégats ou agglomérats devrait être comptée.

RÉSULTATS POUR LES PRÉLÈVEMENTS EN CIMENTERIE

L'objectif était ici l'identification, la caractérisation et l'évaluation d'une éventuelle remise en suspension, non intentionnelle, d'aérosols et

notamment des particules nanométriques, lors de diverses opérations effectuées dans une cimenterie en activité, afin d'évaluer le risque « opérateur de fabrication » vis-à-vis d'éléments constitutifs des ciments (clinker « brut de cuisson », par exemple).

Les campagnes de mesure ont porté sur différents postes de travail : dans un hall clinker, à proximité du four, à proximité du broyeur à ciment et enfin dans l'atelier d'ensachage immédiatement après une opération de nettoyage à l'air comprimé.

La problématique rencontrée consiste en un empoussièrément « classique », tel que traité en hygiène industrielle (voir Figure 4), avec des particules de taille submicronique et micronique. La caractérisation après remise en suspension de certains échantillons (voir Figure 5 – caractérisation d'un ciment prélevé dans l'atelier d'ensachage) montre que les particules de moins de 100 nm sont très rares.

Il apparaît que la problématique liée aux émissions non intentionnelles de particules de taille nanométrique, est largement minoritaire dans une cimenterie. L'ensemble des postes se trouvant dans des bâtiments ouverts, nous retrouvons sur les prélèvements des agrégats/agglomérats des nanoparticules rondes carbonées provenant vraisemblablement de la pollution urbaine.

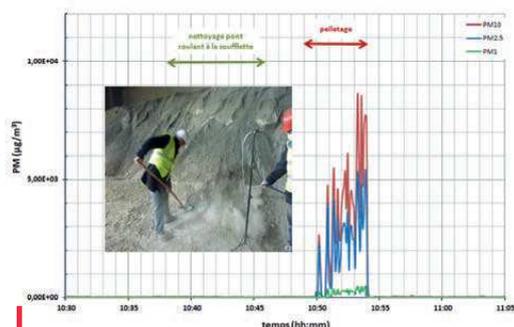


FIGURE 4 - Évolution des PM (Matières Particulaires de 1 µm, 2,5 µm et 10 µm) – lors d'une mesure d'ambiance et lors du pelletage du clinker.

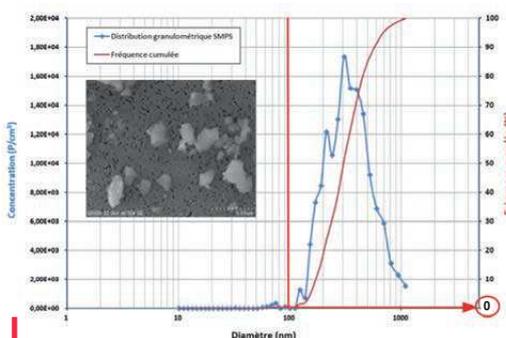


FIGURE 5 - Histogramme de distribution de taille des particules (courbe bleue) et courbe cumulée (courbe rouge-brun) pour le ciment prélevé au niveau du poste d'ensachage. L'intersection avec la limite à 100 nm donne le % en nombre de particules de taille inférieure à 100 nm.

Auteurs

Samir DERROUGH
CEA Grenoble/ PNS

Sébastien ARTOUS
CEA Grenoble/ PNS

Laurent IZORET
ATILH

BIBLIOGRAPHIE

- (1) XP CEN ISO/TS 80004-1, Nanotechnologies - Vocabulaire - Partie 1 : Termes « cœur », février 2015.
- (2) Recommandation de la Commission Européenne du 18 octobre 2011 relative à la définition des nanomatériaux, JO L275 du 20-10-2011, p 38-40.
- (3) Loi n°2010 -788 du 12 juillet 2010 - Article L523-1 à L523-8 chapitre relative à la « Prévention des risques pour la santé et l'environnement résultant de l'exposition aux substances à l'état nanoparticulaire ». Le décret n° 2012-232 du 17 février 2012 relatif

à la déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire (Articles R523-12 à D523-22 du code de l'environnement) précise les conditions de cette obligation.

(4) LNE, « Club nanométrie LNE GT1 - Santé & Environnement. » [Online]. Available: http://club-nanometrie.fr/index.php?option=com_content&view=article&id=79&Itemid=503. [Accessed: 18-Jan-2016].

(5) Nanomet, « NANOMET - La nanométrie pour les PME. » [Online]. Available: <http://www.nanomet.fr/>. [Accessed: 26-Oct-2017].

Conclusion

► L'étude complète des ciments « produits finis » fournis par l'ATILH a montré l'absence de structures nanométriques par observation microscopique sur les échantillons testés, parmi les plus fins. Des particules de très petites tailles (inférieure à 100 nm) sont néanmoins visualisées épisodiquement.

► La remise en suspension de chacune des poudres a montré la présence de quelques particules ultrafines (inférieures à 100 nm) mais dans des proportions minimales éloignées du seuil de 50 % nécessaire au classement sous l'appellation substance à l'état nanoparticulaire.

► Les ciments, en l'état actuel de la réglementation ne sont donc pas classés « nanoparticulaires ». Un suivi dans le temps de cette caractéristique sera effectuée périodiquement par l'ATILH et le CEA/PNS (programme 2018).

► L'étude des prélèvements réalisés en cimenterie en cours de fabrication confirme ces conclusions : le procédé ne génère pas ou très peu de particules à l'état nanoparticulaire. Les seules retrouvées sont représentatives des morphologies typiques de la pollution urbaine.